



TITLE:

亜硝酸ナトリウム結晶の励起子バンド内における緩和ダイナミクス(Dissertation_全文)

AUTHOR(S):

加藤, 有行

CITATION:

加藤, 有行. 亜硝酸ナトリウム結晶の励起子バンド内における緩和ダイナミクス. 京都大学, 1998, 博士(理学)

ISSUE DATE:

1998-05-25

URL:

<https://doi.org/10.11501/3138588>

RIGHT:

学位申請論文

亜硝酸ナトリウム結晶の
励起子バンド内における緩和ダイナミクス

京都大学大学院 理学研究科 物理学・宇宙物理学専攻

加 藤 有 行

概要

励起子は半導体や絶縁体結晶における電子励起の最低エネルギー状態であり、結晶を電子的に励起すると励起子状態を経由して緩和することが多い。光による直接遷移や、1 フォノン放出・吸収を伴う間接遷移で励起子を生成した場合、波数 k の保存則により励起子バンド内に特定の波数をもった局所的な励起子分布ができる。このようにして生成された励起子はその後、励起状態における最低エネルギー状態（準平衡状態）へ緩和していく。この過程をバンド内緩和過程と呼ぶ。本研究で取り上げる NaNO_2 結晶の最低一重項励起子は典型的なフレンケル励起子であり、その分散は約 5cm^{-1} と非常に小さい。励起子発光の終状態は NO_2^- 分子内振動が結晶内を伝播するパイブロンであり、この分散が励起子の分散に比べて小さいことから、励起子発光のスペクトル形状から k 空間内における励起子の分布を知ることができる。定常スペクトルの形状の温度変化の測定から、この系においてバンド内緩和は低温においてはほとんど起こらず、励起子が非平衡状態のまま長時間持続するが、温度上昇によりバンド内緩和が起こり、平衡状態に近づくという結果が得られている。

本研究では、ピコ秒領域における発光の時間分解測定により、この系におけるバンド内緩和過程の機構の解明をめざした。励起子を $k \simeq 0$ 付近に生成したときの時間分解スペクトルの測定を行った結果、4.5K において 30ns という励起子発光の減衰の時定数 7.8ns より長い時間が経過した後も初期分布を保っていること、そして、10K 以上の温度域では発光線の線幅が時間発展とともに広がり、その広がり方が温度上昇とともに速くなることがわかった。この発光線の幅の時間発展に対してフィッティングによる解析を試みた結果、線幅の広がりをあらわす時定数（バンド内緩和時間）の変化のみで全温度における線幅の時間発展を説明することができ、このパラメーターが T^{-7} の温度依存性を示すことがわかった。この結果から NaNO_2 のバンド内緩和過程は 2 フォノンラマン過程であると結論することができた。

以上が主な結果であるが、それ以外に $k \simeq 0$ 以外の領域に励起子の初期分布を生成した場合の時間分解スペクトルの測定を行った結果、励起子の寿命は低エネルギーになるほど寿命が短くなるということがわかった。この寿命の変化は無輻射過程が k に依存することによると考えられる。また、 NaNO_2 結晶の励起子共鳴よりわずかに低エネルギー側を励起した場合に通常の励起子発光線とスペクトル的に分離して現れる共鳴ラマン線は、レーザーと同じ時間応答を示す散乱的な速い成分と指数関数減衰を示す遅い成分の二成分からなっている。この遅い成分の強度と時定数の温度依存性に対してレート方程式を用いた解析を試みた結果、ラマン線の始状態の準位から通常の励起子発光線の始状態の準位への 2 フォノンラマン散乱過程が存在することが明らかになった。

目次

概要	i
1 序論	1
1.1 励起子とバンド内緩和過程	1
1.2 NaNO_2 結晶について	6
1.2.1 NaNO_2 結晶の基本的性質	6
1.2.2 NaNO_2 結晶における励起子	11
1.3 本研究の目的と論文構成	14
2 実験方法	16
2.1 試料作成法	16
2.2 実験装置と測定方法	18
2.3 時間分解スペクトル測定	21
3 NaNO_2におけるバンド内緩和過程	22
3.1 励起子の初期分布の励起波長依存性	22
3.2 共鳴付近を励起した場合の時間分解発光スペクトル	24
3.3 発光線の線幅の時間発展とバンド内緩和時間の温度依存性	26
3.4 フォノンサイドバンド領域を励起した場合の発光スペクトル	30
3.5 励起子の寿命の k 依存性	35
4 NaNO_2における共鳴ラマン散乱	36
4.1 共鳴二次発光スペクトルと時間応答	36
4.2 共鳴二次発光の各成分の強度と寿命の温度変化	38
5 結語	45
謝辞	47
付録	48
A NaNO_2 における共鳴二次光学過程	48
A.1 励起子のバンド内緩和と位相緩和	48
A.2 共鳴二次光学過程と位相緩和	50
A.3 実験結果と解析	52
A.4 考察とまとめ	56
参考文献	58

1 序論

1.1 励起子とバンド内緩和過程

半導体や絶縁体のような非金属結晶の多体系としての電子的励起状態は、結晶の並進対称性のため隣接した原子（分子）間相互作用による共鳴効果により、電子的分極波として結晶内を伝播することができる。これを量子化した素励起を「励起子」と呼び、1930 年代に Frenkel と Peierls により定式化された。この励起子状態は、物質において準平衡状態であることが多く、物質を光励起すると、系は励起子状態を経由して基底状態へ緩和する。

特に結晶を構成する原子（分子）間の波動函数の重なりが無視できるような場合の励起子、すなわち、励起された電子とその抜け穴である正孔が同一原子（分子）内にあるような励起子をフレンケル型励起子と呼ぶ。フレンケル型励起子はアントラセン、ナフタレン等の分子性結晶によく見られる。逆に、原子（分子）間の波動函数の重なりが大きい場合の励起子、つまり、電子と正孔の相対運動の半径が格子定数に比べ十分大きく、その束縛対の重心が結晶内を並進運動しているとみなせるような励起子をワニエ-モット型励起子と呼ぶ。ワニエ-モット型励起子は半導体結晶などでよく見られる。本研究で取り上げる NaNO_2 の最低一重項励起子は典型的なフレンケル型励起子である。

フレンケル型励起子の波動函数はブロッホ状態として

$$\Psi_{\mathbf{k}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_n) \Phi_n(\mathbf{r}) \quad (1.1)$$

と励起子の波数ベクトル \mathbf{k} を用いてあらわされる。[1] \mathbf{r}_n は n 番目の原子（分子）の位置で、 Φ_n は n 番目の原子（分子）のみが局所的に励起状態にあるという波動函数である。また、 $\mathbf{r}_m, \mathbf{r}_n$ に存在する原子（分子）間に働く相互作用の行列要素 D_{mn} を用いて、エネルギーを計算すると、

$$E_{\mathbf{k}} = \epsilon + \sum_{m,n(m \neq n)} D_{mn} \exp[i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_m - \mathbf{r}_n)] = \epsilon + D_{\mathbf{k}} \quad (1.2)$$

という励起子のバンドが得られる。この式により励起子は空間分散をもつことがわかる。

光励起による直接遷移で励起子を生成した場合、入射光の波数 k_{light} が小さいため、 k 保存則により、

$$\mathbf{k}_{ex} = \mathbf{k}_{\text{light}} \simeq 0 \quad (1.3)$$

を満たす波数 k_{ex} 付近に励起子の分布ができる。1 フォノンの放出を伴う間接遷移により励起子を生成した場合は、 k 保存則により、放出されるフォノンの波数を k_{ph} として、

$$\mathbf{k}_{ex} = \mathbf{k}_{\text{light}} - \mathbf{k}_{ph} \simeq -\mathbf{k}_{ph} \quad (1.4)$$

を満たす k_{ex} 付近に励起子の分布ができる。いずれの場合においても、生成された励起子の分布は非平衡状態になっており、その後すみやかに励起子バンドにおける最低エネルギー状態（準平衡状態）へ緩和していく。この過程をバンド内緩和過程と呼ぶ。

この励起状態における準平衡状態である励起子は、発光や構造変化といった光励起によって起こる種々の現象において主要な役割を果たすことが多い。一方、光により物質が励起状態になった後、準平衡状態に至るまでの過程において、どのようなことが起こっているかということに関しては、一般的には縦緩和（エネルギー緩和）、横緩和（位相緩和）というパラメータ化された緩和として説明されることが多いが、そのような説明では、具体的な現象としてどのようなことが起こっているのかということがわかりにくい。バンド内緩和過程もこのような励起状態における緩和過程の一つであり、励起子生成後まず最初に起こる過程として励起子のダイナミクスにおいて重要な過程であるが、詳しく調べられた実験例はあまり多くない。それは、光により直接励起をした場合に、式 (1.3) を満たす励起子しか生成できなかったのと同様に、直接遷移による消滅も $k \simeq 0$ 付近の励起子でしか起こらないからである。つまり、励起子が消滅して基底状態に戻る際の発光を観測していても、 $k \simeq 0$ 付近の励起子の情報しか得ることができないため、ブリルアンゾーン全域にわたって励起子の分布の変化を追跡することが不可能だからである。しかし、終状態にフォノンのような有限の k を持つ素励起を残す過程では、式 (1.4) の逆の過程として、

$$k_{ex} = k_{ph} + k_{light} \simeq k_{ph} \quad (1.5)$$

のように、 $k \simeq 0$ 付近以外の励起子も発光することができる。過去に、この過程を利用して k 空間の広い範囲にわたって励起子の発光を測定することにより、バンド内緩和の様子を観測しようという試みがいくつかなされている。以下、その観測例について簡単に触れておく。

Gross 等は II-IV 半導体結晶である CdSe において、終状態に LO フォノンを残す発光を調べることにより、バンド内緩和を観測しようと試みた。[2] その結果、図 1-1 の発光スペクトルに示すように、励起子が LO フォンを放出しながら緩和していく途中からの発光の観測に成功している。その緩和の様子をあらわす模式図を図 1-2 に示す。光励起後、励起子は図中 1 の矢印のように LO フォンを 1 つ放出することにより、バンド内において k の大きな点に生成される。その後、2 の矢印に示すような LO フォン散乱により、最低エネルギー状態に向かってバンド内を緩和していくが、一部の励起子はその緩和の途中で 3 の矢印のように LO フォンを 1 つ残して発光する。この発光が図 1-1 のスペクトルに示した発光線に相当する。吉田等は InBr において、同様に終状態に LO フォンを残す過程を利用して、LO フォン放出による周期的な構造を持ったスペクトルを観測している。[3] これらの緩和過程は高速であるため、時間分解して緩和の様子を直接追跡することはできないが、それらの発光線の強度比を用いて緩和の速さについて議論している。

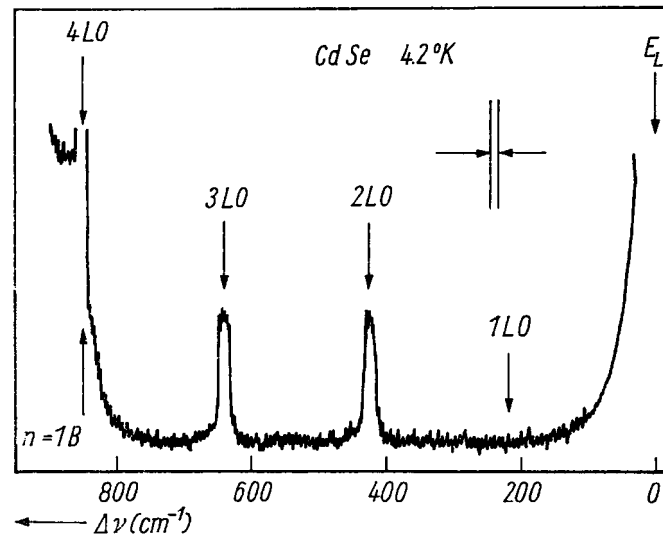


図 1-1: CdSe における緩和途中の励起子の発光スペクトル．測定温度は 4.2K であり，励起光には He-Ne レーザー（波長 6328Å）を用いている．横軸の $\Delta\nu$ は励起光エネルギー E_L からのストークスシフトをあらわす．（文献 [2]）

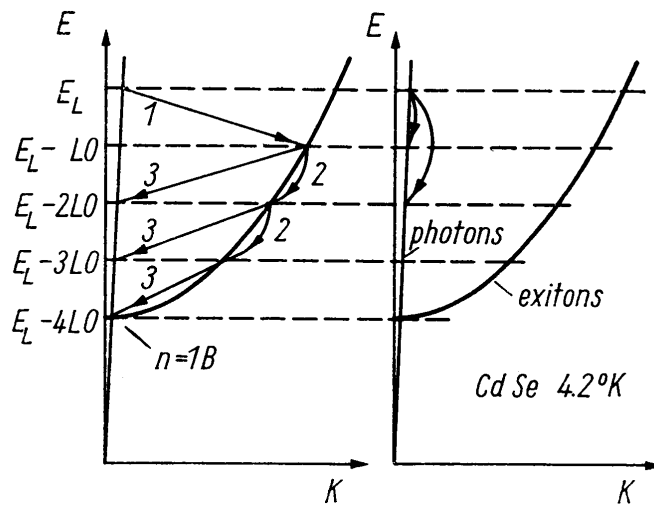


図 1-2: CdSe における励起子のバンド内緩和（左）とラマン散乱（右）をあらわす模式図（文献 [2]）

LO フォノンを用いたのと別の例としては、励起子でなく励起子分子のバンド内緩和過程を調べた CuCl の例が挙げられる．秋山等は励起子分子が励起子を一つ残して消滅する過程を利用して、 $k \simeq 0$ 付近以外からの発光を観測している．[4] その結果、図 1-3 に示すようにバンド内緩和する前の励起子分子の発光と、緩和した後の励起子分子の発光をそれぞれ M_T ライン、 M_T バンドの二つの発光として分離して観測することに成功している．この実験では、励起子分子を図 1-4 に示すように二光子励起により $k_{ex} = 2k_{light}$ 付近に直接生成している． $2k_{light}$ の励起子分子が縦波励起子を一つ残して消滅する際の発光が M_T ラインであり、 $2k_{light}$ からバンド内緩和により異なる k の値に変化してから縦波励起子を一つ残して消滅する際の発光が M_T バンドである．そして、励起子分子と励起子の分散が異なるため、両者の発光のエネルギー位置は異なり、図 1-3 のように分離して観測することができる．さらにこの系では CdSe や InBr の場合に比べ、バンド内緩和が比較的遅いので、それぞれの発光を時間分解することにより、バンド内緩和の様子を直接追跡することに成功している． M_T バンドの立ち上がり時間の温度依存性を調べることににより、この系において励起子分子は音響フォノンを 1 つ吸収あるいは放出することにより緩和していることを明らかにしている．

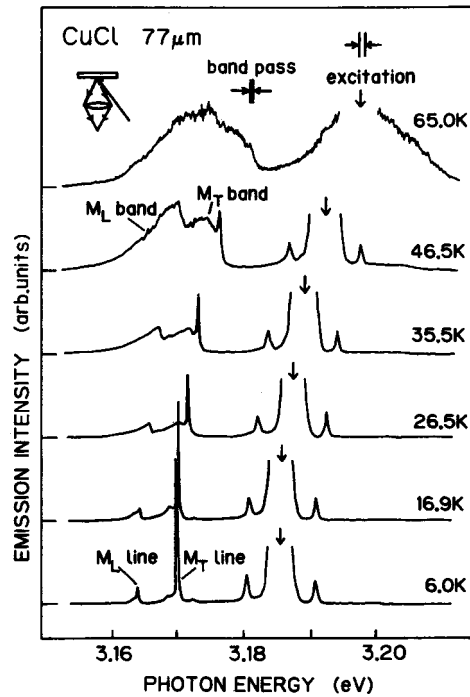


図 1-3: CuCl の励起子分子を二光子共鳴励起した場合の様々な温度における発光スペクトル．励起光には、モード同期 YAG レーザーの 2 倍波励起の色素レーザーと、YAG レーザーの基本波の和周波を用いている． M_T ラインと M_L ラインがバンド内緩和する前の励起子分子からの発光であり、 M_T バンドと M_L バンドが緩和した後の励起子分子からの発光である．(文献 [4])

本研究で取り上げる NaNO_2 結晶における励起子は，上に挙げた系の例に比べると，バンド内緩和過程を調べる上で有利な点が多い．しかも，この系においては，励起子のバンド内緩和過程そのものが特異な性質をもっている．このことを述べる前に，まず NaNO_2 結晶の基本的な性質について説明していくことにする．

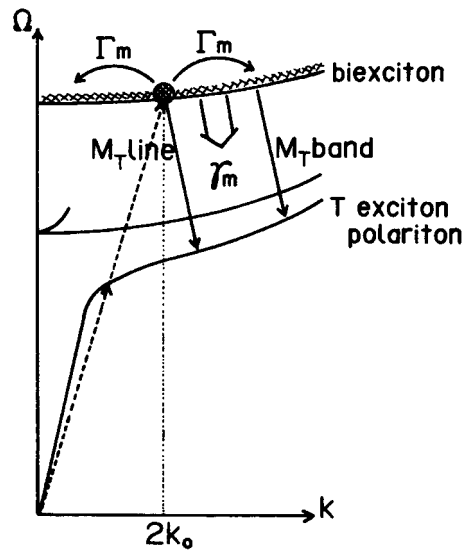


図 1-4: CuCl における励起子分子のバンド内緩和をあらわす模式図．励起子分子は二光子励起によりバンド内の波数 $2k_0$ のところに生成される． Γ_m はバンド内緩和のレートであり， γ_m はバンド間緩和のレート，すなわち，励起子分子の減衰レートである．(文献 [4])

1.2 NaNO₂結晶について

1.2.1 NaNO₂結晶の基本的性質

本研究で取り上げる NaNO₂結晶は日本で初めて強誘電性が発見された結晶として有名な物質であり，NO₂⁻分子の配向の反転による order-disorder 型相転移を示すことが知られている．[5] 転移温度 $T_c = 163.5^\circ\text{C}$ 以下では強誘電相となり，NO₂⁻分子の回転が凍結され， b 軸方向に整列し，自発分極を生ずる．強誘電相における結晶構造は図 1-5の挿入図に示すように，Na⁺イオンとNO₂⁻イオンがそれぞれ体心位置に存在する斜方晶系に属しており，空間群は C_{2v}^{20} である．格子定数はそれぞれ $a = 3.56\text{\AA}$, $b = 5.56\text{\AA}$, $c = 5.38\text{\AA}$ である．

NaNO₂の光スペクトルは低温において多くの微細な構造を示すことから，1950 年代の Sidman の研究 [7] 以来，現在まで数多くの研究がおこなわれてきた．図 1-5にその吸収スペクトルの模式図とエネルギー準位図を示す．NaNO₂の吸収は 8eV より高エネルギー領域での NO₂⁻分子から Na⁺イオンへの電荷移動遷移による吸収 [8] と，8eV 以下の NO₂⁻分子の分子内遷移による吸収とに大別することができる．後者の NO₂⁻分子内遷移による吸収には，3.2～4.5eV の $^1A_1 \rightarrow ^1B_1$ 遷移による吸収 ($E \parallel a$ 偏光に対して許容) と，6eV 付近の $^1A_1 \rightarrow ^1B_2$ 遷移による強い吸収 ($E \parallel c$ 偏光に対して許容) と，2.5eV 付近のスピン禁制の $^1A_1 \rightarrow ^3B_1$ による弱い吸収がある．

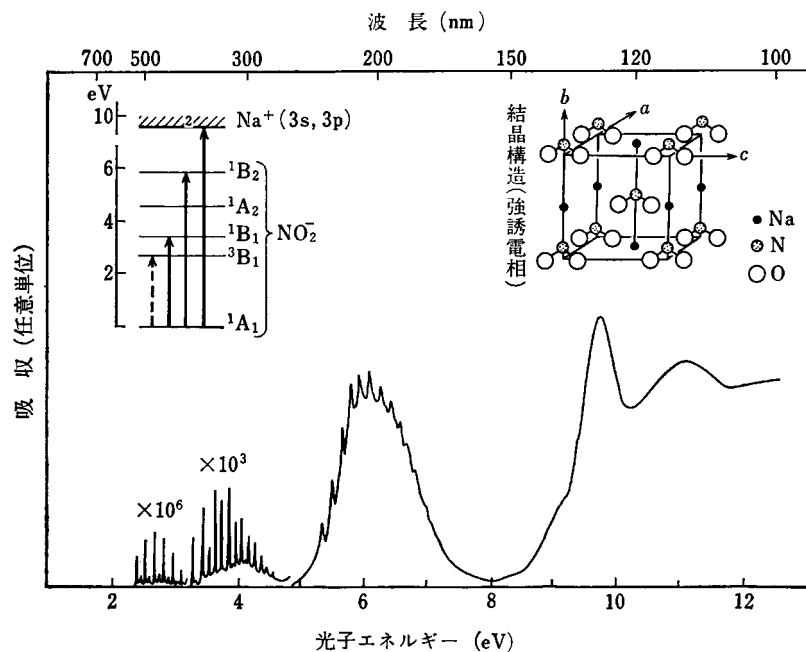


図 1-5: NaNO₂の吸収スペクトルの模式図，強誘電相における結晶構造（右上），エネルギー準位図（左上）．この吸収スペクトルは可視，紫外および真空紫外の各領域でそれぞれ，単結晶，薄片結晶および蒸着膜について得られたスペクトルをつなぎあわせたものである（文献 [6]）

図 1-6 上段に NO_2^- 分子の分子軌道とエネルギー準位図を示す．最低一重項遷移である $^1A_1 \rightarrow ^1B_1$ 遷移は $n \rightarrow \pi^*$ 遷移に， $^1A_1 \rightarrow ^1B_2$ 遷移は $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移に対応する．図 1-6 下段に NO_2^- 分子の分子内振動を示す． NO_2^- 分子には，全対称伸縮振動，全対称変角振動，非対称伸縮振動の三つの振動モードがあり，それぞれ， ν_1 モード， ν_2 モード， ν_3 モードと呼ばれる．この三つのモードのうち，光吸収による電子遷移と結合し得るのは ν_1 モードと ν_2 モードの二つで，図 1-5 の吸収スペクトルにおいて 8eV 以下で見られる細かい構造は， NO_2^- 分子の分子内遷移に ν_1 モード，および ν_2 モードがそれぞれ結合した振電線のシリーズによるものである．

この NO_2^- 分子の振動モードは，結晶の並進対称性のため隣接した分子間相互作用による共鳴効果により結晶内を伝播することができる．このような振動状態はパイブロンと呼ばれる． ν_2 モードの分散は小さく， 2cm^{-1} 程度であり， ν_2 モードの多励起状態 ($2\nu_2, 3\nu_2, \dots$ モード) は大部分が束縛状態を構成しており，分散がほとんどない ($\leq 1\text{cm}^{-1}$) ということがわかっている．[10] ここで用いている cm^{-1} という単位は，本来波数 k の単位であるが，その波数に対応するエネルギー hck の単位として用いられることが多く，本論文でもエネルギーの単位として用いることにする．

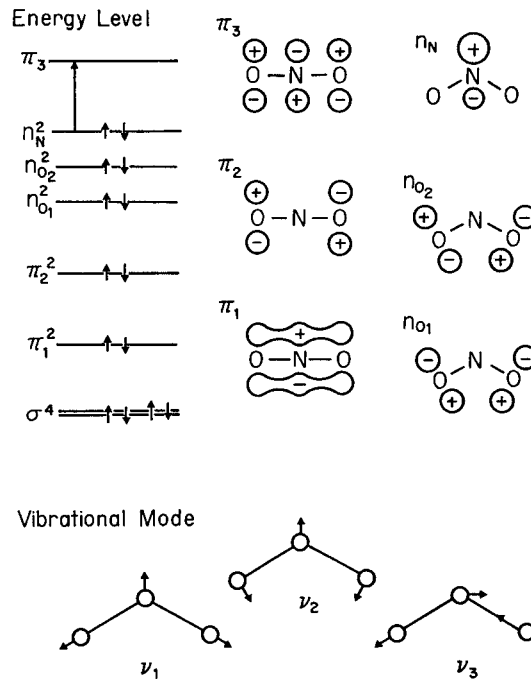


図 1-6: NO_2^- 分子のエネルギー準位図，電子状態（上）と振動モード（下）（文献 [9]）

図 1-7 上段に $E \parallel a$ 偏光で測定した最低一重項吸収 (${}^1A_1 \rightarrow {}^1B_1$) 及び最低一重項発光 (${}^1B_1 \rightarrow {}^1A_1$) スペクトルを示す．吸収，発光スペクトルはともにゼロフォノン線 ($\nu_{00} = 26975 \pm 1 \text{cm}^{-1}$) を始点とする一連の幅の狭い振電線とそれに付随するフォノンサイドバンドからなっている．[12, 13] 振電吸収線の間隔は， 1B_1 励起状態における全対称伸縮振動 ($\nu'_1 = 1020 \text{cm}^{-1}$) 及び全対称変角振動 ($\nu'_2 = 630 \text{cm}^{-1}$) のエネルギーに，また，振電発光線の間隔は， 1A_1 基底状態における全対称変角振動 ($\nu_2 = 829 \text{cm}^{-1}$) のエネルギーになっていて，各々の吸収，発光線の振動数 ($\nu_{n'_1, n'_2}, \nu_{n_2}$) は近似的に，

$$\begin{cases} \nu_{n'_1, n'_2}^A = \nu_{00} + n'_1 \nu'_1 + n'_2 \nu'_2 & (\text{absorption}) \\ \nu_{n_2}^L = \nu_{00} - n_2 \nu_2 & (\text{emission}) \end{cases} \quad (1.6)$$

で表される．ここで， n'_1, n'_2, n_2 は非負の整数である．この振電吸収線，および発光線の強度分布は近似的にポアソン分布であらわすことができる．[13] このような強度分布は局在中心に適用される配位座標モデルから導かれるものであることから， NaNO_2 の最低一重項励起状態 (1B_1) は孤立分子的特徴をもつことがわかる．

一連の幅の狭い振電線に付随しているフォノンサイドバンドには図 1-8 のようにいくつかのピークを持った構造がある．このピークに対応する結晶のフォノンモードは，偏光による選択則と，中性子散乱の測定により得られた図 1-9 のフォノンの分散曲線を用いて決定されている．[12, 13] (図 1-10 に NaNO_2 結晶の第一ブリルアン域を示す．)

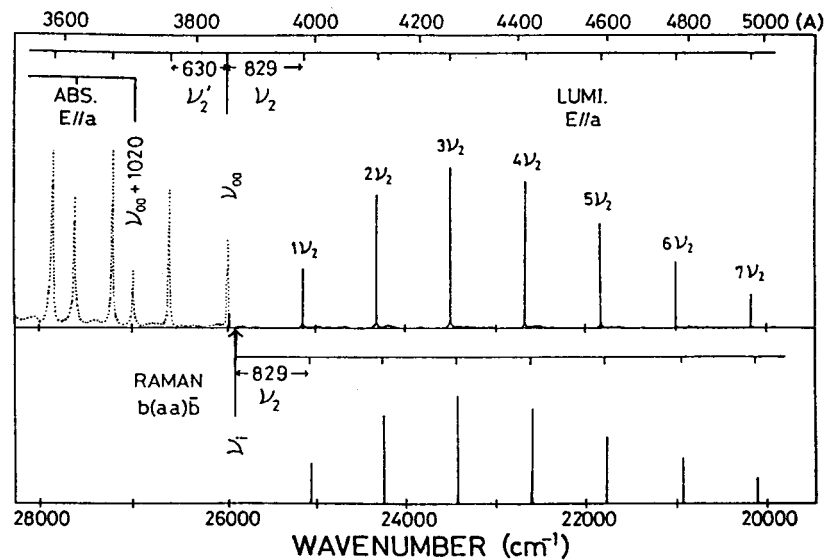


図 1-7: 2K における NaNO_2 の最低一重項吸収スペクトルおよび発光スペクトル (上) と ν_{00} よりわずかに低エネルギー側を励起した場合にあらわれる ν_2 振動による多重ラマン線のスペクトル (下) (文献 [11])

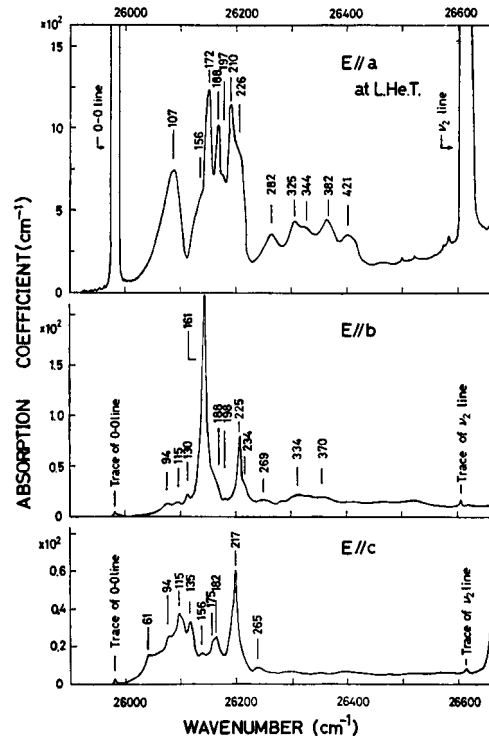


図 1-8: 各偏光で測定した ν_{00} 付近のフォノンサイドバンドの吸収スペクトル．図中の数値は ν_{00} 線からのエネルギー差をあらわす（文献 [12]）

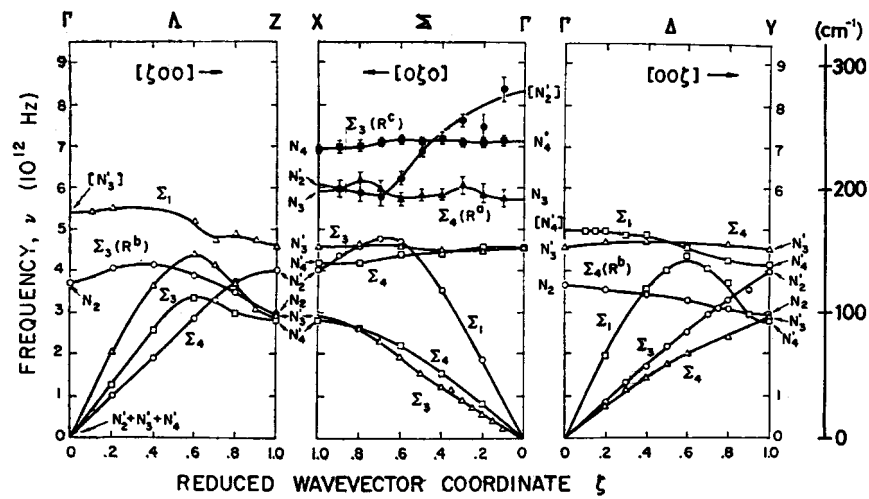


図 1-9: 中性子散乱により求められたフォノンの分散曲線．測定温度は 77K である（文献 [14]）

NO_2^- 分子は C_{2v} の点群に属するため、その選択則から NO_2^- 分子によるラマン散乱は ν_1, ν_2 モードに対しては $(a, a), (b, b), (c, c)$ 偏光配置で、 ν_3 モードに対しては (a, c) 偏光配置で許容となる。特に、 (a, a) 偏光配置で ν_{00} 線近傍を励起すると共鳴効果により図 1-7 の下段のように ν_2 モードによる多重ラマン線が現れる。各々のラマン線の振動数 ($\nu_{n_2}^R$) は、

$$\nu_{n_2}^R = \nu_i - n_2 \nu_2 \quad (1.7)$$

で表され (ν_i は入射光の振動数、 n_2 は非負の整数)、通常ルミネセンスと類似のポアソンの強度分布を示す。このような多重ラマン線の強度分布は孤立分子における共鳴ラマン散乱の理論により説明することができ、[15] このことから NaNO_2 の励起状態が孤立分子的な特徴をもつことがわかる。図 1-7 下段のスペクトルは 2K のものであり、ラマン線しか現れていないが、温度を上昇させると、ラマン線以外に通常の発光線 (ルミネセンス線) がスペクトル上で分離して現れる。[11]

以上のように、 NaNO_2 の最低一重項光スペクトルのおおまかな特徴は、結晶空間内に固定された NO_2^- 孤立分子のモデル (Oriented Gas Model[16]) で説明することができる。

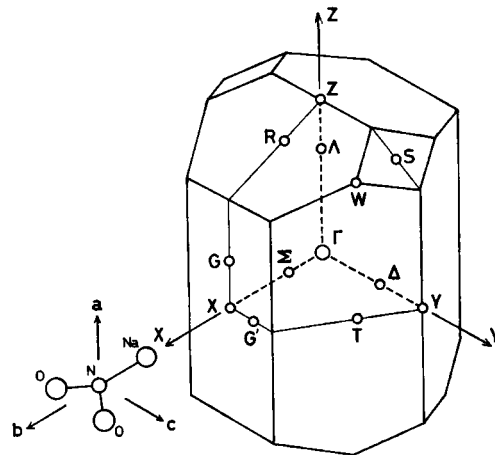


図 1-10: NaNO_2 結晶の第一ブリルアン域 (文献 [12])

1.2.2 NaNO₂結晶における励起子

前節では ν_{00} 準位を NO₂⁻ 孤立分子の励起状態として考えてきたが，1.1節で述べたように，分子性結晶では分子内励起状態が結晶内を伝播するフレンケル型励起子が最低励起状態になる．NaNO₂の場合，吸収線，発光線に付随するフォノンサイドバンドの形状の比較等から最低一重項励起子のバンド幅は約 5cm⁻¹と，小さい値であることが見積もられている．[17, 18] これは，NO₂⁻分子の¹A₁基底状態と¹B₁励起状態の波動関数の重なりが小さい（n→π*遷移の遷移確率が小さい）ため，励起状態が結晶内を伝播しにくいからであると考えられる．過去の反射スペクトルの測定から，振動子強度は 2.4×10^{-5} と見積もられている．[19]

この系における励起状態の励起子性が顕著に現れる例として，発光線の形状の励起波長依存性があげられる．図 1-11に ν_{00} 線の高エネルギー側にあるフォノンサイドバンドを選択的に励起した場合の低温における $n_2 = 2$ 発光線の形状を示す．[17] 励起波長の変化に伴い，発光線のピーク位置がシフトしたり，分裂したりと複雑な変化を示す．このような変化は $n_2 = 0$ を除く他の発光線にも見ることができる．発光線の形状の励起波長依存性は以下のように理解することができる．図 1-12に励起子バンドと基底状態の ν_2 振動状態のレベルの模式図を示す．前節で述べたように， ν_2 モードの多励起状態（ $n_2 \geq 2$ ）は大部分が束縛状態を構成しており，分散がほとんどないということがわかっていいる．フォノンサイドバンド領域を選択的に励起すると，励起子は 1 フォノン放出により生成される．その初期分布は，エネルギー保存則

$$\nu_{ex}(\mathbf{k}_{ex}) = \nu_i - \nu_{ph}(\mathbf{k}_{ph}) \quad (1.8)$$

と k 保存則（式 (1.4)）を満たすような励起子バンド内の限られた領域に局在する．ここで， $\nu_{ex}(\mathbf{k})$ ， $\nu_{ph}(\mathbf{k})$ はそれぞれ，励起子，およびフォノンの振動数である．そのため，励起波長 ν_i が変化すると放出されるフォノンの分散関係 $\nu_{ph}(\mathbf{k})$ にしたがって，励起子が生成される k 空間内の領域も変化していく． k 保存則（式 (1.3)）により， $n_2 = 0$ の発光線には $k \simeq 0$ 付近の励起子しか寄与できないが， $n_2 = 0$ を除く他の発光線では終状態にパイブロンを残すために，ブリルアンゾーン全域の励起子が発光に寄与することができる．前節で述べたように終状態のパイブロンに分散がほとんどないので，励起子バンド内での励起子の分布がそのまま発光線の形状に反映されることになる．そのため，励起波長 ν_i の変化に伴う初期分布の変化を反映して，発光線の形状が変化する．また， $n_2 = 0$ 発光線には $k \simeq 0$ 付近の励起子しか寄与できないために， $n_2 = 0$ 発光線の強度がポアソン分布にしたがうとして見積もられた強度に比べかなり小さな値になっていることがわかっている．[18]

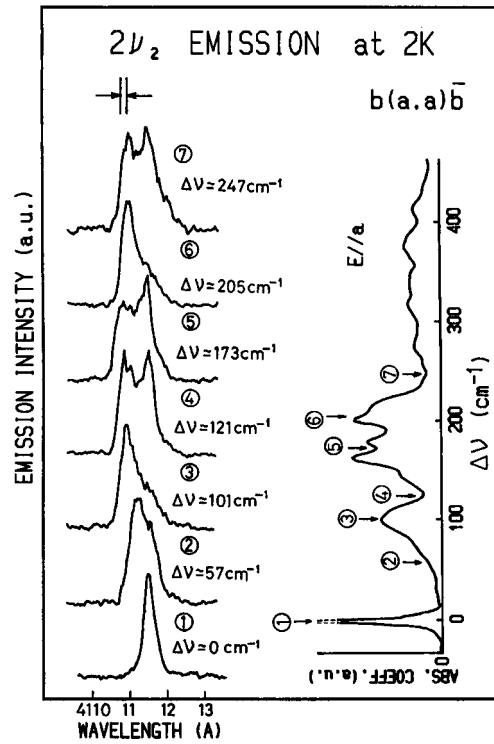


図 1-11: フォノンサイドバンド領域を励起した場合の $n_2 = 2$ 発光線形状の励起波長依存性（左）とフォノンサイドバンドの吸収スペクトル（右）。測定温度は 2K である。各々の発光スペクトルは吸収スペクトルに示した矢印の位置を励起した場合のものである（文献 [17]）

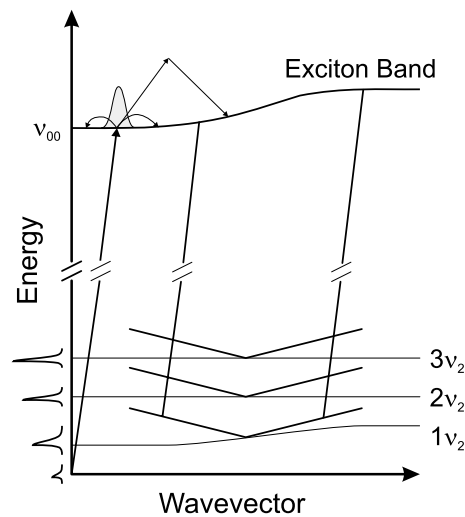


図 1-12: NaNO $_2$ における励起子バンドと基底状態の ν_2 振動準位の模式図

以上の解釈のように 2K において励起子の初期分布が発光線の形状に反映されているとすると、励起子が発光してしまうまで初期分布が保たれていることになる。つまり、低温では励起子はほとんどバンド内緩和していないということになる。バンド内緩和が励起子の寿命に比べ十分に速ければ、励起子は生成後すみやかに平衡分布に達してしまうため、発光線の形状が励起波長に依存するということはないはずである。他方、温度を上昇させると、発光線の形状は励起波長に関係なく同じ形に近づいていくことがわかっている。[20] このような低温において励起子が非平衡状態のままその分布を長時間持続し、温度上昇により平衡分布に近づくというような例は他に見られない。

このように NaNO_2 の場合、前節で挙げた CdSe 等のような高速なバンド内緩和の例と異なり、温度というパラメーターを変化させることにより、励起子のバンド内緩和がほとんど起こらない状態から、バンド内緩和が速い状態までの広い範囲でバンド内緩和の速度を変化させることが可能である。そのために、バンド内緩和に関してより多くの情報が得られるはずである。また、適当な温度を選ぶことにより、バンド内緩和の様子を直接時間分解して追跡することが可能である。さらに、 $k \simeq 0$ 以外の k 空間の任意の場所に励起子の初期分布を生成することができるために、 CuCl の励起子分子のような $k \simeq 2k_{\text{light}}$ 付近に限ったバンド内緩和の例に比べても、バンド内緩和に関してより多くの情報が得られると考えられる。このような理由から、過去に芦田等 [21] や Köhler 等 [22] は時間分解スペクトル測定によりバンド内緩和の様子を直接観測することを試みている。その結果、8K 以下の低温においては時間分解しても発光線の形状の変化が見られないが、12K 以上になると時間発展に伴い、励起子の分布が広がるために発光線が広がっていく様子を観測することに成功している。彼らは、低温においてバンド内緩和がほとんど起こらないのは、励起子のバンド幅が狭く、バンドの傾きが音響フォノンの分散曲線の傾きより小さいために、1 フォノン散乱過程が起こり得ないからであり、12K 以上で観測されるバンド内緩和は 2 フォノン散乱過程によるものであると結論している。芦田等は共鳴準位よりわずかに高エネルギー側にある NO_2^- の天然同位体の準位を励起したときの、励起子へのエネルギートランスファーのレートの温度依存性と励起子の時間分解発光スペクトルの温度変化による定性的な振舞いを関連付けて、2 フォノン散乱過程に関与するフォノンは音響フォノンであると推測している。それに対し、Köhler 等は時間分解スペクトルから平衡状態に達するまでの時間を見積もり、その温度依存性から、2 フォノン散乱過程には音響フォノンと光学フォノンの両方が関与していると推測している。しかし、彼らの測定では時間分解能が不十分で、推測という段階にとどまっており、この系におけるバンド内緩和過程の機構の解明にまでは至っていない。

1.3 本研究の目的と論文構成

前節で述べたように、過去の測定から、 NaNO_2 のバンド内緩和は低温においてはほとんど起こらず、励起子が非平衡状態のまま長時間持続するが、温度上昇によりバンド内緩和が起こり、平衡状態に近づくという興味深い結果が得られている。この性質のために、温度というパラメーターを変化させることにより、バンド内緩和がほとんど起こらない状態から、バンド内緩和が速い状態までの広い範囲でバンド内緩和の速度を変化させることが可能であり、測定する温度を選ぶことによりバンド内緩和の様子を時間分解して観測できるようにバンド内緩和の速度を調節することが可能である。さらに、励起子発光の終状態が分散のほとんど無視できるパイブロン状態であることなどから、 NaNO_2 は励起子のバンド内緩和過程の様子を観測するのに適した系であるといえる。しかしながら、測定の時間分解能が不十分であるため、この系におけるバンド内緩和の機構の解明にまでは至っていない。本研究では、以上に述べたことをふまえ、ピコ秒領域における発光の時間分解測定により、

- NaNO_2 における励起子のバンド内緩和過程の様子を観測し、その機構を解明すること

を目的とした。そして、 NaNO_2 における励起子のバンド内緩和の大きな特徴であり、その特徴のために時間分解測定によるバンド内緩和過程の観測を可能にしてくれる、低温においてバンド内緩和過程ほとんど起こらないという性質の由来の解明を目指す。

以下に本論文の構成を記す。

- 第2章では実験の詳細について述べる。
- 第3章の前半では $k \simeq 0$ 付近に励起子の初期分布を作った場合の時間分解スペクトルについて議論する。時間分解スペクトルの線幅の時間変化を解析することにより励起子のバンド内緩和時間を見積もる。見積もられたバンド内緩和時間の温度依存性から、この系における励起子のバンド内緩和の機構について考察する。
- 第3章の後半では $k \simeq 0$ 以外の領域に励起子の初期分布を作った場合の時間分解スペクトルについて議論する。そして、このスペクトルと第3章の前半で得られた時間分解スペクトルを比較することにより、 $k \simeq 0$ 以外の領域での励起子のバンド内緩和について考察する。特に、この章の前半の議論で仮定した励起子の寿命の k 依存性に着目し、その k 依存性の由来について考察する。
- 第4章では共鳴ラマン散乱について議論する。共鳴よりわずかに低エネルギー側を励起したときにあらわれる共鳴ラマン散乱には、散乱的な成分以外にルミネセンス的な成分が存在することが知られている。第3章の緩和の温度依存性や寿命の k 依存性と関連して、このルミネセンス的な成分の強度と寿命の温度依存性と励起波長依存性を調べ、その結果をレート方程式を用いて解析し、この成分の起源について考察する。
- 付録Aでは共鳴ラマン散乱における散乱的な成分とルミネセンス的な成分の関係について議論する。 NaNO_2 は共鳴二次光学過程において、典型的な孤立した三準位系と熱浴とみなすことが

できる．共鳴二次光学過程や，近年盛んに研究されている非線型光学現象を議論する場合には系を抽象化して熱浴との相互作用によるエネルギー緩和と位相緩和というパラメータを用いることが多い．そのような議論を励起子系に適用した場合，この２つのパラメーターはどういう意味を持つのか？バンド内緩和と関係があるのか？という興味から第４章で議論した共鳴ラマン散乱を共鳴二次光学過程の枠組みで見直してみる．

2 実験方法

2.1 試料作成法

本研究における実験では，試料の不純物（主に NO_3^- 分子 [23]）の存在が問題となる．それは， ν_{00} 線近傍を励起する際，その近くにある不純物に影響を受けた NO_2^- 分子による吸収線に共鳴してしまうと，不純物に影響を受けた NO_2^- 分子からの強い発光線が母体の励起子発光線の近くにあらわれ，励起子発光の測定の妨げになるからである．そこで，高純度の NaNO_2 結晶を得るため，帯熔融法およびブリッジマン法を用いて，試料の精製，単結晶化を行った．まず，市販の粉末（ナカライテスク，純度 98.5%）を約 160°C で 10 時間以上加熱し，水分を除去する．硝酸で洗浄した後，十分に焼き出しをしたパイレックス管に粉末を詰め，再び加熱し水分を除去しながら，真空封じ込めを行う．そして，図 2-1 に示したような帯熔融炉を用いて，約 60 回ゾーン精製を施す（1 日に 3 回，約 20 日間かかる）．すると不純物は管の後方に移動していき，前方に高純度の領域ができる．この高純度の領域を空気に触れさせないために，管にいれたままブリッジマン炉に入れて，約 1 日かけ単結晶化させる．その後，数日間かけて，徐冷してから取り出す．さらに，結晶の歪みを除くため，取り出した結晶を別のガラス管に封じ込め，転移点以上の温度で約 1 日間アニールを施し，数日かけ徐冷してから取り出す．このようにして，約 1 カ月で約 $10\phi \times 20\text{mm}$ の結晶が得られる．

上の方法により得られた単結晶は，図 2-2 に示した低温 (2K) における吸収スペクトルを見ればわかるように，真空炉でカイロポーラス法により得られた結晶に比べ，不純物による吸収線が大幅に減少している．[25] 実際の測定においては，これらの試料について低温 (2K) における吸収スペクトルを測定し，不純物吸収線の吸収係数が 5cm^{-1} 以下のものを選んで使用した．このような高純度の結晶では図 2-2 のように， ν_{00} 線よりわずかに高エネルギー側にある同位体吸収線を母体吸収線から分離して観測することができる．

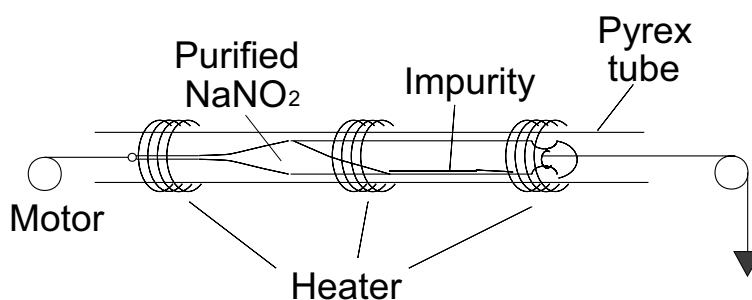


図 2-1: 試料作成に用いた帯熔融炉の概略図（文献 [24]）

序論でも述べたように，この結晶の最低一重項吸収は $E \parallel a$ 偏光に対してのみ光学許容なので，有効な励起を行うためには a 軸に平行な表面を得る必要がある．しかし，この結晶は図 2-3 のように (101) 面にしか劈開しないので，水分を含ませた木綿糸を用いた化学切断機で b 軸に垂直な面 (ac 面) を切り出した．切り出した面は，蒸留水とエタノールの混合溶液をしみこませた濾紙で研磨した．得られた試料の大きさは約 $15 \times 10 \times 2\text{mm}$ であった．

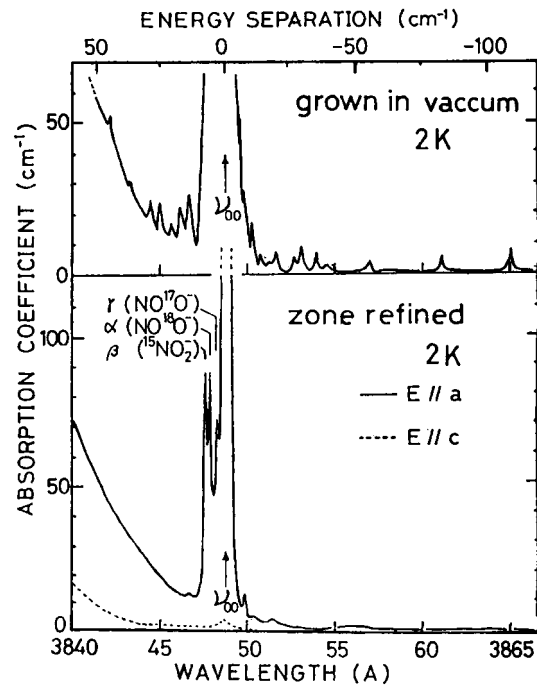


図 2-2: 2K における ν_{00} 線付近の吸収スペクトル．上が真空炉でカイロポーラス法により作成した試料，下がゾーン精製を施した後，ブリッジマン法により作成した試料の吸収スペクトルである．(文献 [25])

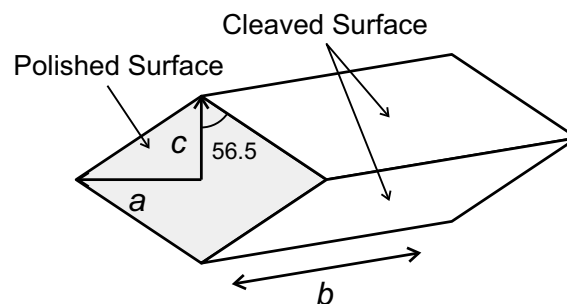


図 2-3: 試料の結晶軸と劈開面および研磨して得られた面をあらわす概略図

2.2 実験装置と測定方法

図 2-4 と 2-5 に励起子発光のスペクトルおよび時間応答の測定配置を示す．励起子共鳴付近を励起するため，励起光には 10W アルゴンレーザー (Spectra Physics, BeamLok 2060) 励起のモードロック Ti:Sapphire レーザー (Spectra Physics, Tsunami) の 2 倍高調波を用いた．パルスの時間巾は約 8ps，スペクトル巾は約 1.5cm^{-1} であった．元々のパルスの繰り返しは 82MHz (間隔 12.5ns) であるが， NaNO_2 の励起子発光の寿命が約 7.8ns であるため，そのまま励起光として用いると，パイルアップの効果があらわれてくる．そのような効果为了避免するため，パルスピッカー (Spectra Physics, Model 3980) を用いて，繰り返しを 4MHz (間隔 250ns) に間引いたものを励起光として用いた．その後，2 倍高調波をとって得られた励起光の強度は約 1mW であった．試料は $E \parallel a$ 偏光で励起し，後方散乱配置で測定した．試料に励起光を集光するには円筒レンズを用いて，線状に結像させた．これは，一点に集光させたときに生じやすい試料の損傷や強励起効果为了避免するため，発光の像を分光器のスリット面上に像を結ばせて，効率的に発光を取り込むためである．共鳴よりはるかに高エネルギー側を励起する場合の測定には，500W の高圧水銀灯 (ウシオ, USH-500D) の 365nm の輝線を用いた．

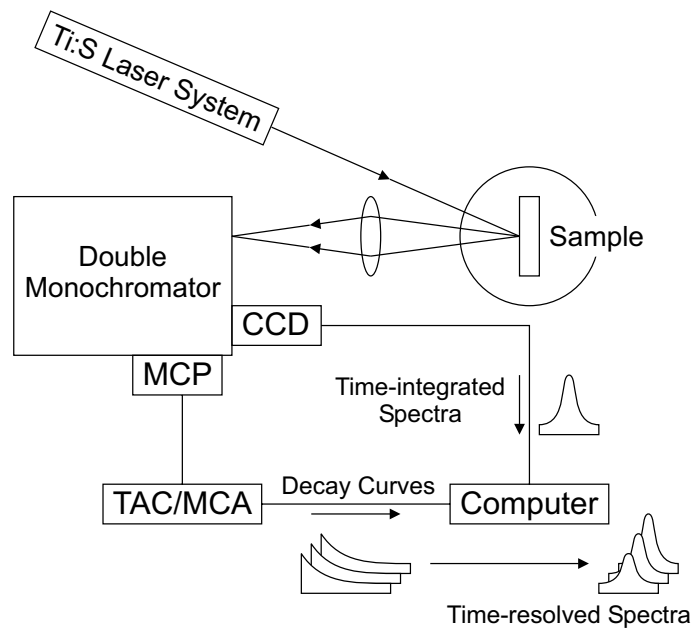


図 2-4: 励起子発光の測定配置図．時間積分スペクトルは CCD カメラを用いて測定，時間応答は MCP 内蔵光電子増倍管を用いた時間相関単一光子計数法により測定した．時間分解スペクトルは種々の波長における時間応答の集合から変換して得る．

試料からの発光はダブル分光器 (SPEX 1402, 焦点距離 85cm) で分光し, 時間積分スペクトルは CCD カメラ (Wright P339) を, 時間応答は MCP 内蔵光電子増倍管 (浜松ホトニクス, R3809U) を用いて測定した. 分光器の入射および出射スリットの間は $30\mu\text{m}$, 中間スリットの間は $200\mu\text{m}$ であった. CCD カメラの 1 チャンネル分の素子間は $9\mu\text{m}$ である. 測定系全体のスペクトル分解能は約 1.5cm^{-1} であり, 分光器のスリット間により制限されている. 時間応答の測定には図 2-5 に示したような時間相関単一光子計数システム [26] を用いた. MCP 内蔵光電子増倍管により検出された信号は, 増幅器 (EG&G ORTEC 9306, 非反転, $0\sim 1\text{GHz}$, 40dB) で増幅した後, 弁別器 (EG&G ORTEC 9307) でパルスを弁別・整形し, 時間波高変換器 (TENNELEC TC864) のスタートパルスとした. 一方, 励起光の一部をガラス板ではねて, バイプラナ光電管 (浜松ホトニクス R617) を用いて参照信号として検出した. 検出された参照信号は, 増幅 (東光通商 ATN-1510, 反転, $0\sim 1.5\text{GHz}$, 30dB), 弁別・整形 (TENNELEC TC453) した後, 遅延回路 (浜松ホトニクス C1097) を通し, スタートパルスと適当な時間関係になるように調節した上で, 時間波高変換器のストップパルスとした. 時間波高変換器の出力は, 多重チャンネルパルス波高分析器 (Laboratory Equipment MCA/AT) に入力した. 以上のような系を用いて励起光自身の時間応答波形を測定すると, 系の時間分解能も含めて約 100ps の巾のパルスとして観測された.

時間分解スペクトルは分光器をスキャンさせながら各波長毎に時間応答を測定し, この時間応答曲線群を時間の函数としてスペクトルに変換することにより得た. この方法については次節で詳しく述べる.

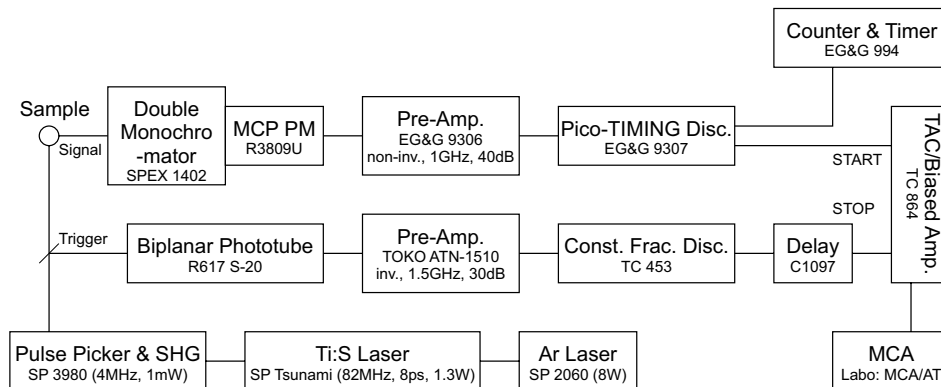


図 2-5: 励起レーザーシステムおよび時間相関単一光子計数システムのブロックダイアグラム

試料は2種類の自家製のヘリウムクライオスタット（じゃぶ漬け型／温度可変型）にセットした．
 [27] じゃぶ漬け型のものは液体ヘリウムを減圧して超流動相（2K）にして使用した．温度可変型のものでは図2-6に示すようにニードルバルブを通して試料に触れさせるヘリウム冷気の流量と試料ホルダーに取りつられたヒーターに流す電流を調節することで温度をコントロールすることができる．このクライオスタットを使用すると，約2リットルの液体ヘリウムの汲み込みで約20時間液体ヘリウム温度での測定ができる．温度のモニターには試料ホルダーに取りつけられた炭素抵抗を用いた．温度の安定度は約 $\pm 0.5\text{K}$ 程度であった．

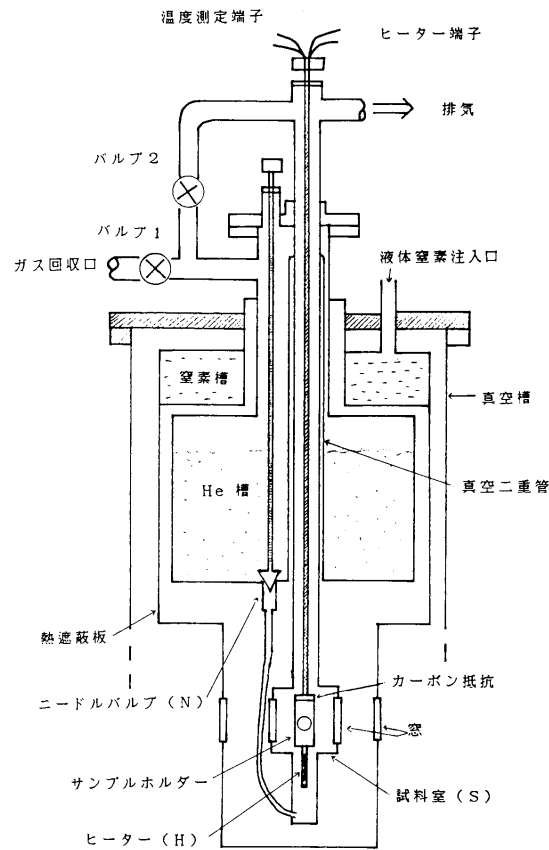


図 2-6: 温度可変型クライオスタット内部の概略図（文献 [27]）

2.3 時間分解スペクトル測定

時間分解スペクトルを得るために前節で述べた時間相関単一光子計数法を用いて以下のようにして各波長毎に発光の時間応答を測定した．非常にゆっくりと分光器の連続波長スキャン ($0.25\text{\AA}/\text{分}$) をしながら，検出される発光のカウント数を 5 秒ずつ積算する．その 5 秒の積算中に分光器の波長の読みは約 0.02\AA ほど動く．5 秒間で積算された時間応答をその間分光器が示していた波長における時間応答としてコンピュータで取り込む．1 回の波長スキャンをするにより数百個の時間応答曲線が波長の函数として得られることになる．得られた時間応答曲線の集合をコンピュータ上で時間の函数として変換することにより，様々な時間における時間分解スペクトルが得られる．

この方法の主な利点は様々な時間における時間分解スペクトルを一回の波長スキャンにより得ることができることである．ストリークカメラやゲート付き CCD カメラを用いずに高波長分解能の時間分解スペクトルを得るためには，通常，各時刻ごとに分光器の波長スキャンをするために複数回のスキャンが必要になる．分光器を複数回，波長スキャンさせると，分光器の波長の読みの再現性のために，各時間分解スペクトル間の相対的な波長のずれが生じてしまうが，本研究で用いた方法を用いると，一回の波長スキャンにより時間分解スペクトルが得られるのでそのようなずれは生じない．ストリークカメラやゲート付き CCD カメラを用いて時間分解スペクトルを測定した場合，その波長分解能を決めるのは，通常，カメラの 1 チャンネル分の素子の巾であるが，この方法の場合は分光器そのものであり，分光器の最高分解能で測定することができる．

時間分解スペクトルは時間応答曲線を測定後にコンピュータで各波長ごとに発光強度を求めたい時刻の前後の適当な時間範囲を積分し，この強度を波長の函数としてプロットすることにより得られる．そのため，積分する時間巾を調節して時間分解能を変化させることにより，得られるスペクトルの S/N 比を調節することができる．本研究では，すべての時間領域でよい S/N 比のスペクトルを得るため，積分する時間巾をスペクトルを求める時刻により変化させている．発光は励起後，時間が経つとどんどん減衰して弱くなるので，遅い時刻ほど時間分解能を犠牲にして積分巾を広く取るようにしている．具体的には， $t = 0\text{ns}$ では $\Delta t = 500\text{ps}$ ， $t = 10\text{ns}$ では $\Delta t = 1\text{ns}$ ， $t = 20\text{ns}$ では $\Delta t = 2\text{ns}$ ， $t = 30\text{ns}$ では $\Delta t = 5\text{ns}$ の巾で積分している．その結果，以前の芦田等の測定 [21] に比べ，はるかによい時間分解能，および S/N 比で時間分解スペクトルを得ることができた．

3 NaNO₂におけるバンド内緩和過程

3.1 励起子の初期分布の励起波長依存性

1.2節で述べたように k 空間における励起子の分布は $n_2 = 0$ 以外の発光線の形状に反映される。これらの発光線は同じ始状態からのものであり、特に $n_2 \geq 2$ の発光線では終状態の分散がほとんどない ($\leq 1\text{cm}^{-1}$) ために、発光線はほぼ同じ形状を示す。以降では、比較的強度の強い $n_2 = 2$ 線を用いて励起子のバンド内緩和過程について議論していくことにする。

図 3-1(a) に高圧水銀灯の 365nm の光で励起したときの 4.5K における $n_2 = 2$ 線の発光スペクトルを示す。発光線の線幅は約 6.4cm^{-1} である。励起エネルギー ν_i は ν_{00} よりはるかに大きく、 $\nu_{00} + 1400\text{cm}^{-1}$ ぐらいである。このように高いエネルギー状態に励起された励起子は図 3-2(a) のように最低エネルギー状態の励起子バンドに緩和するまでの間に多数回のフォノン散乱を受ける。その結果、励起子は k 空間において広く分布することになる。発光線の非対称な形状は励起子の状態密度と分布を反映しており、その幅は励起子バンドの幅約 5cm^{-1} と終状態のバイブロンのバンド幅 ($\leq 1\text{cm}^{-1}$) の和に対応している。

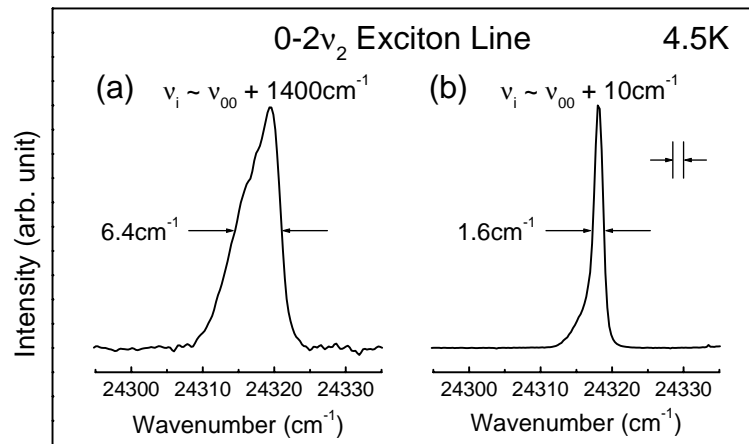


図 3-1: 4.5K における $n_2 = 2$ 線の時間積分発光スペクトル: (a) $\nu_i \simeq \nu_{00} + 1400\text{cm}^{-1}$ の光で励起した場合, (b) $\nu_i \simeq \nu_{00} + 10\text{cm}^{-1}$ の光で励起した場合

図 3-1(b) にモード同期 Ti:Sapphire レーザーの 2 倍高調波で励起したときの 4.5K における $n_2 = 2$ 線の発光スペクトルを示す．このときの励起エネルギー ν_i は $\nu_{00} + 10\text{cm}^{-1}$ と共鳴に近い．発光線の線幅は約 1.6cm^{-1} と，図 3-1(a) の場合に比べかなり細くなっている．この線幅が細くなる現象は図 3-2(b) を用いて説明することができる． ν_{00} 付近を励起すると， $h(\nu_i - \nu_{00})$ のエネルギーの音響フォノンを放出することにより励起子が生成される．放出される音響フォノンの波数 k は小さく， 10cm^{-1} のエネルギーの場合，ブリルアン域の大きさ π/a の約 $1/20$ 程度（体積だと $(1/20)^3$ 程度）に相当する．ここで a は格子定数である．そのため励起子は k 保存則によりブリルアン域の大きさの約 $1/20$ 程度の k の領域にしか生成されない．観測された細い発光線は，励起子が $k \simeq 0$ 付近に局所的に分布していることを反映しており，1.2 節でも述べたようにその分布が寿命 7.8ns の間は保存されていることを示している． NaNO_2 結晶のデバイ振動数は約 240cm^{-1} で，励起子のバンド幅約 5cm^{-1} に比べてかなり大きい．[28] 1 フォノン散乱過程では，エネルギー保存則， k 保存則の両方を満たすことができない．そのため，低温ではバンド内緩和がほとんど起こらないと考えてよい．[20, 21, 22]

図 3-1(b) の発光線はピークの低エネルギー側に裾を引いている．この発光の終状態は 1.2 節でも述べたように，大部分が $n_2 = 2$ バイブロン状態（束縛状態）であるが，それ以外に $n_2 = 1$ バイブロンが 2 個という分離状態も終状態として存在する．束縛状態と分離状態のエネルギーはその振動の非調和性により同じにならない．発光線のピークの低エネルギー側に引いている裾はこのエネルギーの異なる分離状態への遷移に対応するものであると考えられる．[10]

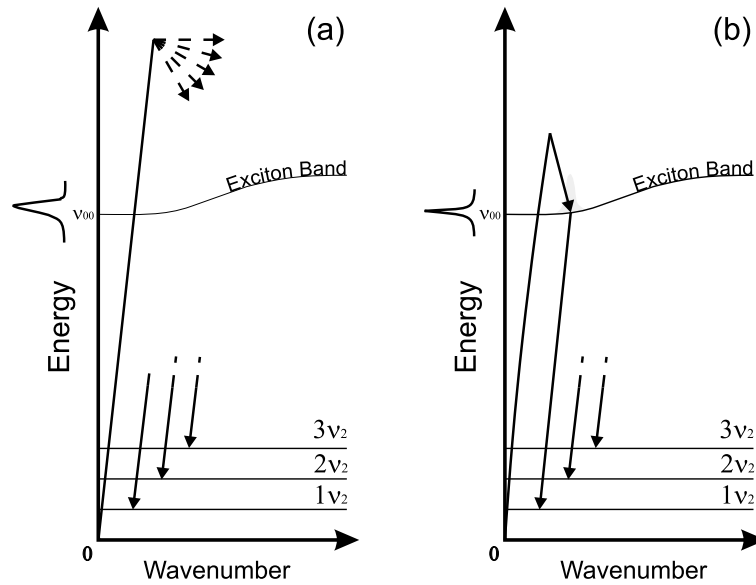


図 3-2: 発光線の形状の違いを説明するための模式図: (a) $\nu_i \simeq \nu_{00} + 1400\text{cm}^{-1}$ の光で励起した場合，(b) $\nu_i \simeq \nu_{00} + 10\text{cm}^{-1}$ の光で励起した場合

3.2 共鳴付近を励起した場合の時間分解発光スペクトル

1.2節でも述べたように、発光線のスペクトル形状の時間分解測定を行えば、励起子の分布が時間とともに変化していく様子（つまりバンド内緩和の様子）を直接観測することができる。バンド内緩和過程の様子を直接観測するため、2.3節で述べた方法を用いて時間分解発光スペクトルの測定を行った。

図 3-3 に共鳴付近 ($\nu_i \simeq \nu_{00} + 10\text{cm}^{-1}$) を励起した場合の、4.5K、12K、15K における $n_2 = 2$ 線の時間分解スペクトルを示す。各発光線はその形状の変化をわかりやすくするためにピーク強度で規格化されている。すべての時間領域でよい S/N 比のスペクトルを得るため、発光の時間応答曲線からスペクトルへの変換を行う際、積分する時間幅はスペクトルを求める時刻により変化させている。つまり、 $t = 0\text{ns}$ では $\Delta t = 500\text{ps}$ の幅で積分しており、 $t = 10\text{ns}$ では $\Delta t = 1\text{ns}$ 、 $t = 20\text{ns}$ では $\Delta t = 2\text{ns}$ 、 $t = 30\text{ns}$ では $\Delta t = 5\text{ns}$ と、時間がたつて発光が減衰して弱くなるにつれ積分幅を広くとっている。その結果、 $t = 0 \sim 30\text{ns}$ の時間域にわたってよい S/N 比で時間分解スペクトルが得られている。芦田等による過去の測定 [21] では 16ns までが限界であったが、この測定ではその倍近くの時間域にわたってより高い時間分解能で発光線のスペクトル変化を追跡することができている。

まず、各温度における発光スペクトルの変化を見ていくことにする。4.5K では $t = 0\text{ns}$ から 30ns のまで範囲で細い形状（幅が 2cm^{-1} 以下）を保ったままである。つまり、励起子の初期分布が 30ns たってもまったく変化していない。 $t = 30\text{ns}$ 以降の時間域では発光の強度が弱くなり発光線の形状を調べるのは難しくなるが、30ns までの変化から推測すると、この細い形状はさらに後までも保たれていると思われる。前節では積分スペクトルの形状の議論から発光の寿命（減衰の時定数）である 7.8ns より長い時間、励起子の初期分布が保たれていると推測されていた。この時間分解スペクトルの測定結果から、励起子発光の寿命 7.8ns より長いのはもちろんとして、30ns あるいはそれ以上に長い時間、励起子の分布がそのまま保たれていることがわかる。

12K では $t \simeq 5\text{ns}$ までの初期段階では細い形状（ $\leq 2\text{cm}^{-1}$ ）を示しているが、 $t \simeq 5\text{ns}$ あたりから発光線のピークの両側が徐々に盛り上がってきて、発光線の幅は広がりだしてくる。これは温度上昇に伴いバンド内における緩和が速くなってきて、寿命と同じタイムスケールでバンド内緩和が起こるようになったためと考えられる。15K でも $t = 0\text{ns}$ で細い形状（ $\leq 2\text{cm}^{-1}$ ）を示しているが、その後、発光線は速く広がる。芦田等による過去の測定では、励起光である窒素レーザー励起の色素レーザーのパルス幅が 4ns であるというのと、ボックスカー積分器の窓幅が 2ns であるという時間分解能の制約のために、 $t = 0\text{ns}$ ですでに発光線は広がった状態で観測されていた。そのため、2ns より短いタイムスケールでバンド内緩和が起こっているのか、それとも温度上昇に伴い、励起子生成の際に、2 フォノンラマン散乱過程のような 1 フォノン放出過程以外の過程が起こるために、初期分布そのものが広がっているのかという判別ができなかった。図 3-3 の時間分解スペクトルで $t = 0\text{ns}$ において細い形状が得られたのは $t = 0\text{ns}$ での時間分解能が 500ps であり、過去の測定に比べ格段に時間分解能がよくなったからである。このことから芦田等による過去の測定で $t = 0\text{ns}$ ですでに発光線が広がった状態で観測されていたのは、バンド内緩和が 2ns より短いタイムスケールで起こっているため

であり，15K においても励起子は 1 フォノン放出過程により生成され，初期分布は広がっていないということがわかる． $t = 10\text{ns}$ より後では発光線の形状はほとんど変化しない．これは励起子の分布が広がり，すでに平衡分布に達してしまったことを示している．

15K における $t > 10\text{ns}$ で平衡分布に達した状態の発光スペクトルの形状は前節の図 3-1(a) に示した 4.5K における時間積分スペクトルと少し異なる．このことから，図 3-1(a) の多数回のフォノン散乱を受けることにより形成された励起子分布は k 空間に広がってはいるけれども熱平衡分布には達していないと考えられる．

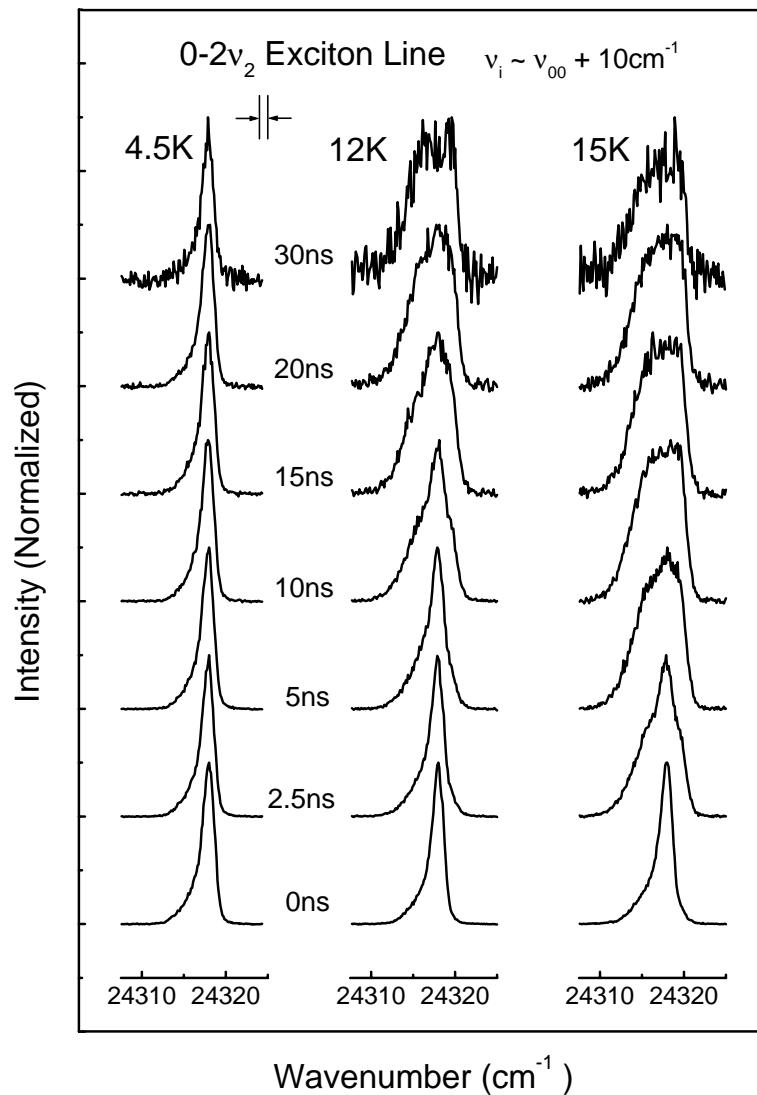


図 3-3: 4.5K, 12K, 15K における $n_2 = 2$ 線の時間分解発光スペクトル ($\nu_i \simeq \nu_{00} + 10\text{cm}^{-1}$ の光で励起した場合)．各スペクトルは，その形状の変化をわかりやすくするためにピーク強度で規格化してある．

3.3 発光線の線幅の時間発展とバンド内緩和時間の温度依存性

図 3-4 に 10 ～ 15K の温度範囲における $n_2 = 2$ 発光線の半値全幅の時間発展の様子を示す．この図からも 12K 以上になると励起子の分布が急速に広がりだすことがわかる．10K より低温での線幅についてはこの図に載せていないが，図の時間範囲では変化しない．

各温度における発光線の線幅の時間発展について定量的に議論するため，図 3-4 に得られた結果に対してフィッティングを行った．発光線の形状はガウシアンではないが，時刻 t における線幅 $w(t)$ は近似的に，

$$w(t) = \sqrt{w_0^2 + w_1(t)^2} \quad (3.1)$$

であらわされるとする．ここで w_0 は初期幅であり， $t = 0$ における真の幅と測定系のスペクトル分解能の幅を含んでおり， $w_1(t)$ はそれ以外の時間に依存する成分とする．

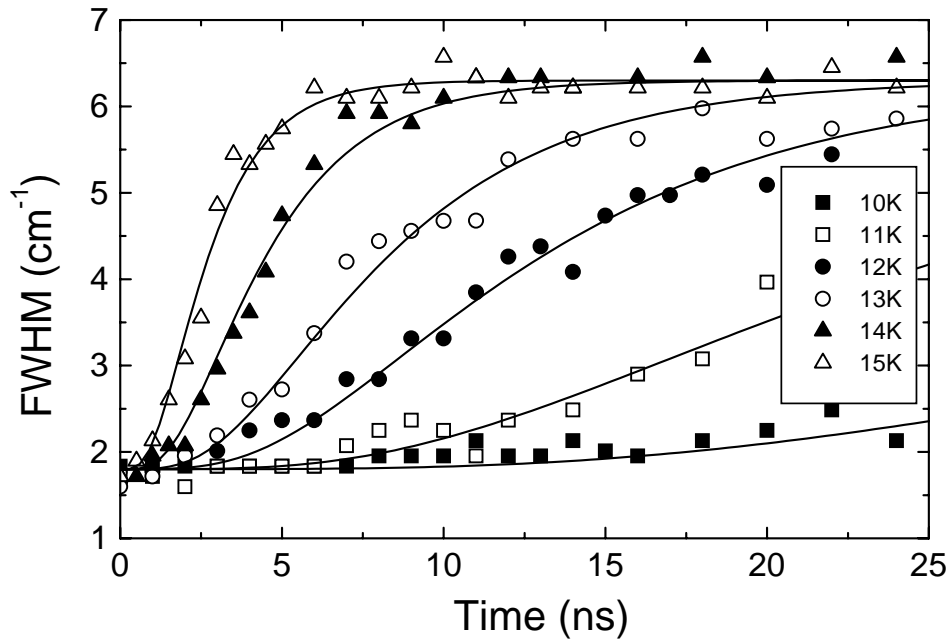


図 3-4: 10 ～ 15K の温度範囲における $n_2 = 2$ 発光線の半値全幅の時間変化．実線は式 (3.1) , (3.7) を用いて計算したもの

図 3-4に見られるように，15K では $t > 10\text{ns}$ で線幅が約 6cm^{-1} になったまま変化しない．これは，励起子の分布がほぼ平衡状態に達してしまったことをあらわしている．この図の温度範囲 ($10 \sim 15\text{K}$) に相当するエネルギーは $7 \sim 10\text{cm}^{-1}$ であり，励起子バンドの幅 ($D \simeq 5\text{cm}^{-1}$) に比べて大きいので，平衡状態では励起子は k 空間にほぼ一様に分布していると考えられる．つまり，15K でのこの時間領域における $w_1(t)$ が励起子バンドの幅にほぼ等しいと考えられる．図 3-4の線幅の時間発展の振舞いを全体的に見ると，指数函数的な立ち上がり，

$$w_1(t) = D \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right] \quad (3.2)$$

にしたがっているように見える．ここで， τ は線幅の広がり速さをあらわす時定数である． $w_1(t)$ の時間変化は k 空間における励起子の分布の幅 Δk の時間変化を反映していると考えられる．つまり， $w_1(t)$ が指数函数的に立ち上がっているように見えるのは，その時間変化を決める Δk が指数函数的に立ち上がっているためであると考えられる．そのように考えると $w_1(t)$ が指数函数的に立ち上がるという式 (3.2) は，励起子の k 空間における分布の幅がエネルギー空間における分布の幅に比例するという事，つまり，励起子の分散が直線である ($E(k) \propto k$) ことを暗に仮定していることになり，現実の励起子の分散とは異なるものである．式 (3.2) によれば， $w(t)$ は $t = 0$ から指数函数的に立ち上がるはずである．しかし，図 3-4の実際に観測された線幅は全体的には指数函数的に立ち上がっているが， $t \simeq 0$ 付近を見ると，時間 t に対して指数函数的に立ち上がらず，ゆっくりと増加している．この $t \simeq 0$ 付近の振舞いが式 (3.2) で説明できないのは， $E(k) \propto k$ という分散を仮定しているからであり， $t \simeq 0$ 付近でゆっくりと線幅が増加するという現象は，励起子バンドの分散が $k \simeq 0$ 付近で平坦であることを考えると理解することができる．以下， $w_1(t)$ の振舞いを議論するために，より現実的な励起子の分散を考えることにする．

発光線のスペクトル形状 $I(\nu)$ は，

$$I(\nu) \propto \int \alpha(\mathbf{k}) \frac{dE(\mathbf{k})}{d\mathbf{k}} \rho(\mathbf{k}) \delta(h\nu - E(\mathbf{k})) d\mathbf{k} \quad (3.3)$$

であらわされる．ここで， $\alpha(\mathbf{k})$ は励起子と ν_2 パイブロン結合強度， $E(\mathbf{k})$ は励起子の分散， $\rho(\mathbf{k})$ は励起子の分布である．終状態であるパイブロン分散は無視している．以下，簡単のため系が等方的であるとして波数ベクトル \mathbf{k} をスカラー量 k であらわすことにする．励起子が図 3-5のように幅 Δk ($k_0 < k < k_0 + \Delta k$) の領域に分布しているとすると，発光線の線幅 $\Delta\nu$ は近似的に，

$$h\Delta\nu \propto \int_{k_0}^{k_0+\Delta k} \frac{dE(k)}{dk} dk = E(k_0 + \Delta k) - E(k_0) \quad (3.4)$$

とあらわされる．ここで，結合強度 $\alpha(k)$ および励起子の発光寿命は k に対して急激に変化しないと仮定している．図 3-4の結果に対してフィッティングを行うため，以下のような仮定をした．

1. 時刻 $t = 0$ で励起子の分布 $\rho(k)$ は $k \simeq 0$ 付近に分布しており，時間が経過しても分布のピークは $k \simeq 0$ の領域から動かない．

2. 時間発展に伴い，励起子の分布 $\rho(k)$ の裾は k の大きな方向へ広がっていき， $\rho(k)$ の幅，すなわち Δk は単純な指数関数の立ち上がり，

$$\Delta k(t) = \frac{\pi}{a} \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right] \quad (3.5)$$

であらわせる．ここで， a は格子定数である．

3. 励起子の分散は近似的に

$$E(k) = \frac{D}{2} [1 - \cos(ak)] \quad (3.6)$$

であらわされる．[29] ここで， D は励起子バンドの幅である．

以上の仮定を用いると， $w_1(t)$ は

$$w_1(t) = \frac{D}{2} \left[1 - \cos \left\{ \pi \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right] \right\} \right] \quad (3.7)$$

とあらわされる．この $w_1(t)$ が式 (3.4) の $h\Delta\nu$ に対応する．

観測された線幅は，パラメーター τ のみを変えることで全温度領域でよくフィットさせることができる．図 3-4 中の実線がその結果である． w_0 と D の値は全温度域共通の値として，それぞれ 1.8cm^{-1} ， 6.0cm^{-1} と固定している． w_0 の値は励起光の線幅に依存する量であり， D の値は芦田等により見積もられたバンド幅 [18] に対応する．このフィッティングで得られた時定数 τ を“バンド内緩和時間”と定義する．図 3-6 にバンド内緩和時間 τ の温度依存性を両対数グラフにプロットしたものを示す．得られた τ の値は，傾き -7 の直線にのっている．つまり，バンド内緩和時間 τ は T^{-7} に比例している．

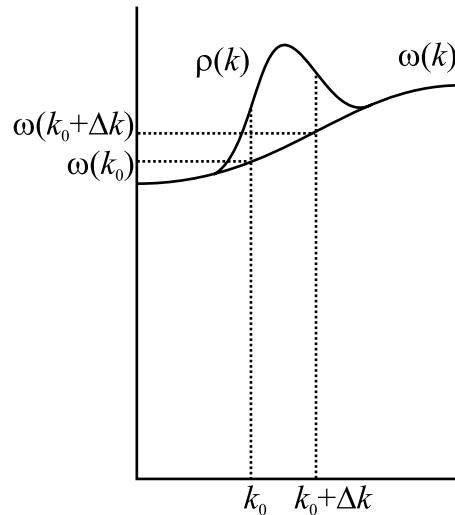


図 3-5: 励起子の分布の k 空間における幅とエネルギー空間における幅の対応をあらわす模式図

先に述べたように， NaNO_2 結晶のデバイ振動数は約 240cm^{-1} で，励起子のバンド幅約 5cm^{-1} に比べてかなり大きい．対応するデバイ温度はこの測定の温度域に比べてかなり高い．図 1-9 の中性子回折により求められたフォノンの分散曲線から，この温度域において散乱に関与するフォノンには音響フォノンが主で，光学フォノンは，その振動数が 120cm^{-1} より大きいため，散乱にほとんど寄与することができないと考えられる．このような状況では，2 フォノンラマン散乱過程による緩和レートは T^7 則にしたがう．[30] つまり，図 3-6 で得られた結果から，バンド内緩和は 2 フォノンラマン散乱により起こっており，2 フォノンラマン散乱には音響フォノンが主に寄与していると結論することができる．

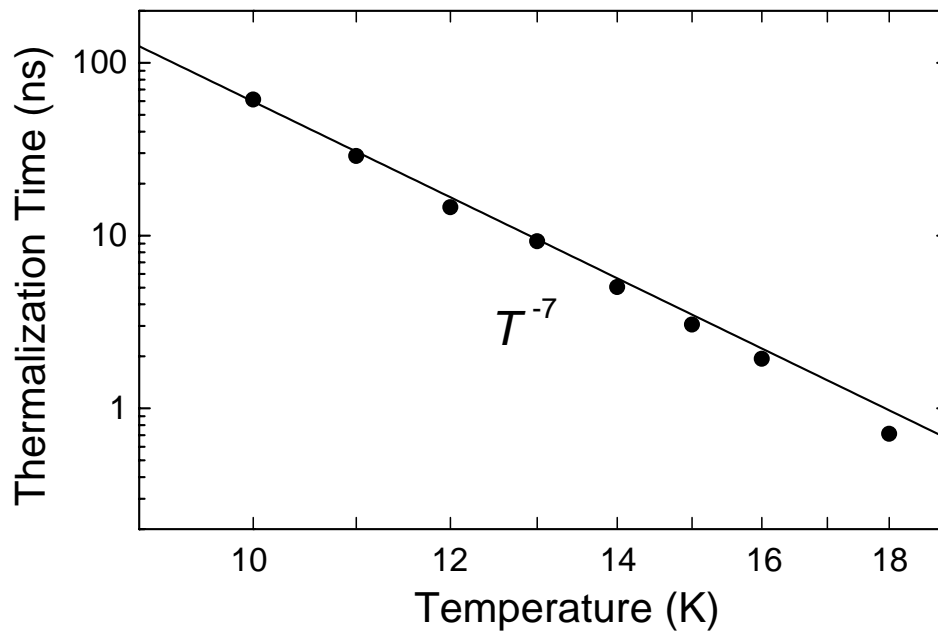


図 3-6: バンド内緩和時間 τ の温度依存性．直線の傾きは-7 である

3.4 フォノンサイドバンド領域を励起した場合の発光スペクトル

前節までは共鳴より少しだけ高エネルギー側を励起して、 $k \simeq 0$ 付近に励起子を生成したときのバンド内緩和過程について議論してきた．その議論において式 (3.4) のように発光線の線幅がバンド内における励起子の分布の幅に対応するとしてきたが、これは励起子の寿命が k に対して急激な変化をしないという仮定のもとに成り立っている．実際に励起子の寿命の k 依存性がどのようなになっているのかを確かめるためには、 $k \simeq 0$ 以外の領域に励起子の初期分布を生成して、寿命の測定を行う必要がある．また、 $k \simeq 0$ 以外の領域に励起子の初期分布を生成した場合のバンド内緩和過程が、どのようにして起こるのか？前節同様の結論ができるのかどうか？という点にも関心がある．以上のような理由から、 $k \simeq 0$ 以外の領域に励起子の初期分布を生成した場合の時間分解スペクトルの測定を行った．1.2節で、フォノンサイドバンド領域を励起することにより、 $k \simeq 0$ 以外の領域に初期分布を生成することができるということを述べたが、まず、そのことについて説明することにする．

図 3-7 の右側に ν_{00} より高エネルギー側のフォノンサイドバンドの吸収スペクトルを、図中の矢印の位置を励起した場合の 4.5K における $n_2 = 2$ 発光線のスペクトルを左側に示す．(1) の共鳴付近から (2) の LA フォノンサイドバンドのピークへ向けて励起波長を変化させていくと、発光線は幅を太くしながら、高エネルギー側へシフトしていく．さらに高エネルギー側へ励起波長を変化させ、(3) の LA フォノンサイドバンドと LO フォノンサイドバンドの谷間を励起すると発光線が二つのピークに分裂する．

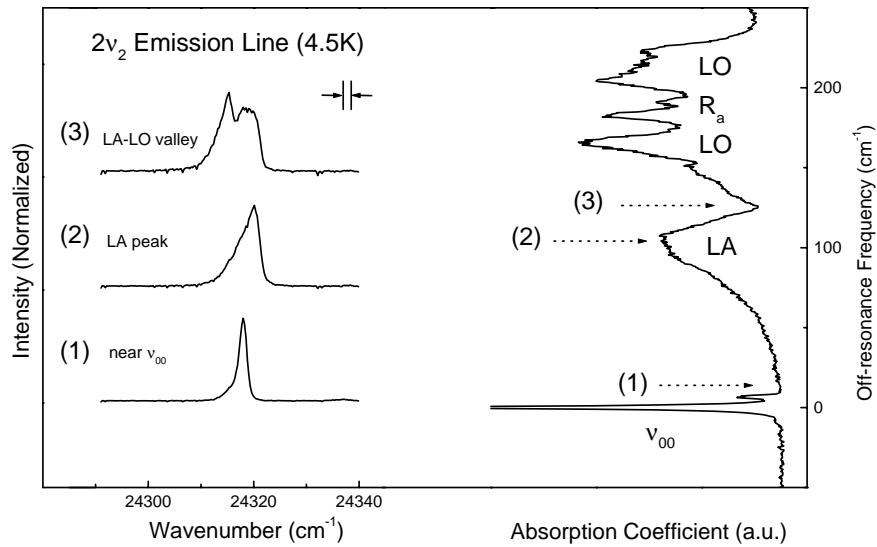


図 3-7: フォノンサイドバンド領域を励起したときの $n_2 = 2$ 線の時間積分発光スペクトル（左）とフォノンサイドバンドの吸収スペクトル（右）: (1) ν_{00} 付近を励起した場合, (2) LA フォノンサイドバンドのピークを励起した場合, (3) LA フォノンサイドバンドと LO フォノンサイドバンドの谷間を励起した場合．各々の励起位置は吸収スペクトルに示した矢印の位置に対応する．

このような発光線の振舞いは図 3-8を用いて説明することができる．(1) の場合，前章で述べたようにエネルギーの小さい音響フォノンの放出により $k \simeq 0$ 付近に励起子の分布ができる．(2) の LA フォノンサイドバンドのピークへ向けて励起エネルギーを大きくしていくと，放出される音響フォノンのエネルギー，運動量が大きくなる．そのため励起子が生成される領域がどんどん k の大きい方向へシフトし，結果としてピークシフトをもたらすことになる．また，線幅が太くなっていくのは，図 1-9に示した LA フォノンの分散曲線の傾きが k が大きくなるにつれ小さくなるため，あるエネルギー幅（この場合，励起光の線幅）の分布に対応する k の幅が大きくなるのが主な理由であると考えられる．さらに (3) のように高エネルギー側の LA フォノンサイドバンドと LO フォノンサイドバンドの谷間を励起すると，励起子生成の際に LA フォノンだけでなく LO フォノンも放出される．LA フォノンと LO フォノンで分散が異なるので，同じエネルギーのフォノンでもその k は異なる．その結果， k の異なる二つの領域に励起子が生成され，その発光スペクトルを観測するとピークが分裂する．このようにフォノンサイドバンド領域を励起したときの発光スペクトルの形状の変化から， $k \simeq 0$ 以外の様々な領域に励起子が生成されているということがわかる．[17]

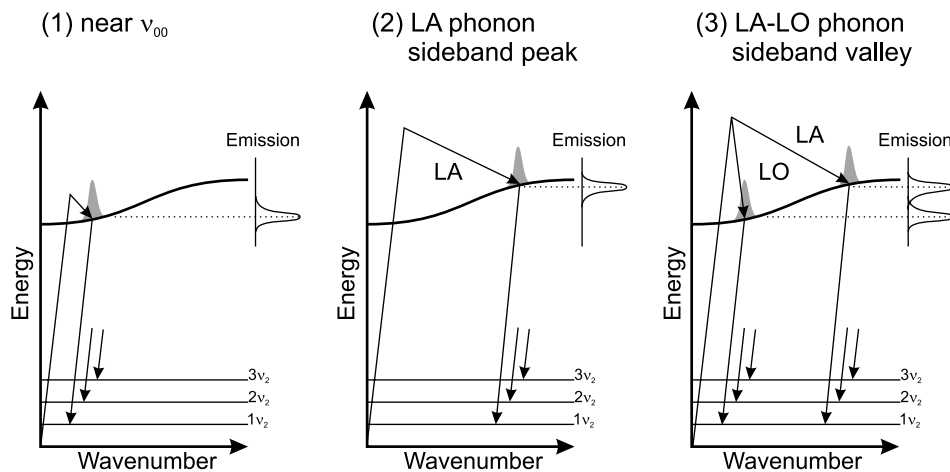


図 3-8: 発光線の形状の違いを説明するための模式図: (1) ν_{00} 付近を励起した場合, (2) LA フォノンサイドバンドのピークを励起した場合, (3) LA フォノンサイドバンドと LO フォノンサイドバンドの谷間を励起した場合

$k \simeq 0$ 以外の様々な領域に励起子を生成できるということを利用して $k \simeq 0$ 以外の領域からのバンド内緩和を観測するために 3.2 節同様の時間分解スペクトルの測定を行った．図 3-9 に LA フォノンサイドバンドと LO フォノンサイドバンドの谷間 ($\nu_i \simeq \nu_{00} + 120\text{cm}^{-1}$) を励起した場合の，4.5K，12K，15K における $n_2 = 2$ 線の時間分解スペクトルを示す．図 3-3 同様，各発光線はその形状の変化をわかりやすくするためにピーク強度で規格化しており，スペクトルに変換する際，積分する時間幅はスペクトルを求める時間に対して変化させている．比較のため，各温度における時間積分スペクトルを図の最下段に示しておく．この図で示した時間積分スペクトルは，測定した時間応答波形をすべて積分することにより得たものである．そのため，分解能は図 3-7 の CCD カメラにより得られた時間積分スペクトルの分解能に比べ，CCD の素子幅による制限を受けないために若干よくなっている．

4.5K では発光線は初期段階で二つのピークに分裂しており，その後， $t = 20\text{ns}$ まで二つのピークを保ったまま徐々に変化していく．このことから，図 3-3 の場合と同様に，この温度ではバンド内緩和はほとんど起こらないと考えられる． $t = 30\text{ns}$ では発光線の強度が弱くなりノイズの多い形状になっている．そのため $t = 30\text{ns}$ 以降の発光線の形状の振舞いを議論するのは難しい．12K においても，発光線は初期段階で二つのピークに分裂しているが，15ns 以降，図 3-3 にみられる平衡状態に達したときの形状に近づいていく．15K ではさらに速く，平衡状態に近づく．このような振舞いは，3.2 節の結果とほぼ一致しており，バンド内緩和が温度上昇に伴い速くなる様子を示している．

4.5K で二つに分裂している成分の比は図 3-9 を見ればわかるように，時間発展とともに徐々に変化している．発光線の低エネルギー側の成分が高エネルギー側の成分に比べ，速く減衰しているように見える．このことから，4.5K では二つの成分の寿命が異なっていると考えられる．図 3-10(a) に横軸をエネルギーとして，発光線内の各点ごとの寿命をプロットしたものを示す．この図から発光線の高エネルギー側の成分の寿命にくらべ低エネルギー側の成分の寿命が短いということがはっきりとわかる．図 3-9 の 4.5K における発光線の振舞いの定性的な議論から，4.5K ではバンド内緩和はほとんど起こらない．つまり，この寿命の違いは，励起子の寿命が k 空間上で消滅する場所ごとに違うということを示している．図 3-10(b) に 18K における寿命のプロットを示す．図 3-10(a) と異なり，寿命はエネルギーにほとんど依存しない．これは，18K ではバンド内緩和が速いため，励起子の寿命の k 依存性がかき消されてしまったからであると思われる．

NaNO_2 の量子効率は 10^{-2} より小さい [31] ため，励起子の寿命はほとんど無輻射遷移過程により決まっている．そのため，寿命の k 依存性は無輻射遷移の k 依存性によると考えられる．このことについては次節で議論する．

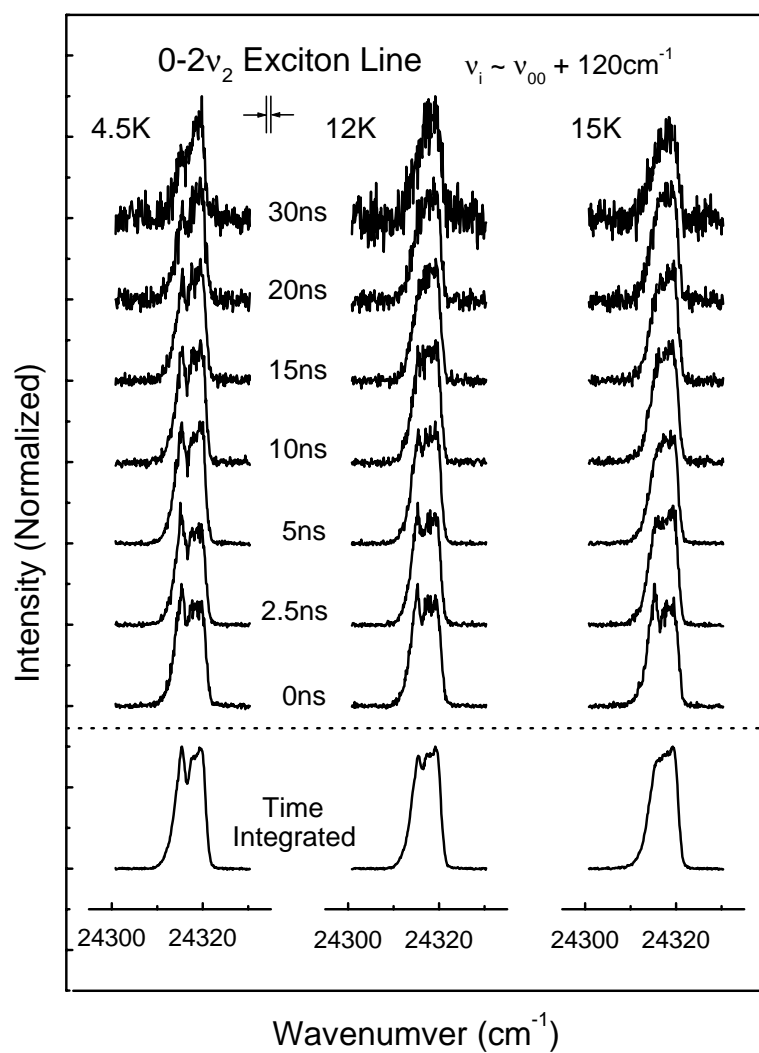


図 3-9: 4.5K, 12K, 15K における $n_2 = 2$ 線の時間分解発光スペクトル ($\nu_i \simeq \nu_{00} + 120\text{cm}^{-1}$ の光で LA フォノンサイドバンドと LO フォノンサイドバンドの谷間を励起した場合) . 最下段は時間積分スペクトル . 各スペクトルは , その形状の変化をわかりやすくするためにピーク強度で規格化してある .

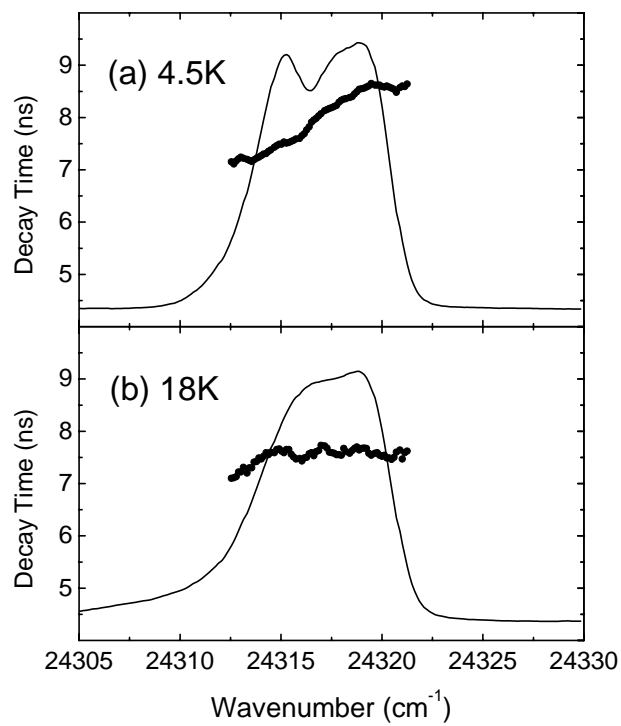


図 3-10: 4.5K, 18K における発光線内で各点ごとの寿命のエネルギー依存性 ($\nu_i \simeq \nu_{00} + 120\text{cm}^{-1}$ の光で LA フォノンサイドバンドと LO フォノンサイドバンドの谷間を励起した場合) . エネルギー位置の対応をわかりやすくするため, 時間積分スペクトルを重ねて示してある .

3.5 励起子の寿命の k 依存性

前節で、8K 以下では励起子の寿命に弱い k 依存性があること、15K 以上になるとバンド内緩和が速くなり、 k 依存性がかき消されてしまうことを示した。励起子の分布 $\rho(k, t)$ の時間変化を単純なレート方程式であらわすと、

$$\dot{\rho}(k, t) = -\left(\frac{1}{\tau_R} + \frac{1}{\tau_{NR}(k)}\right)\rho(k, t) + \int [W_{k' \rightarrow k}(k', k)\rho(k', t) - W_{k \rightarrow k'}(k, k')\rho(k, t)]dk' \quad (3.8)$$

と書くことができる。ここで、 $1/\tau_R$ 、 $1/\tau_{NR}(k)$ はそれぞれ励起子の輻射過程による減衰レートおよび無輻射過程による減衰レートで、 $W_{k' \rightarrow k}(k', k)$ 、 $W_{k \rightarrow k'}(k, k')$ はそれぞれフォノンを介して k' から k へ、 k から k' へ散乱されるレートをあらわす。適当な初期分布を与えれば、このレート方程式の後半の項からバンド内緩和レートが導かれる。

もし、 $1/\tau_R$ が k に依存しなければ、式 (3.4) に示したように、発光により観測される時間分解スペクトルの形状は励起子の分布 $\rho(k, t)$ を反映したものになる。[32] NaNO_2 の場合、励起子の輻射過程は分子内遷移の特徴を保持しており、 NO_2^- 分子の ${}^1\text{B}_1 \rightarrow {}^1\text{A}_1$ 遷移によるものであるので、輻射過程のレートは k にほとんど依存しないとしてよいと思われる。

一方、無輻射過程は振電スピン軌道相互作用 [33] による励起子準位からエネルギー的に近い三重項状態の高振動状態への遷移、あるいは、基底状態の高振動状態への遷移によるものである。励起子準位と三重項状態の高振動準位とのエネルギー差、基底状態の高振動準位とのエネルギー差はフォノンを吸収あるいは放出することにより埋め合わせられる。したがって、無輻射過程のレートは、励起子の k の値に依存して変化する。

図 3-10(a) のように、バンド内緩和が無視できる 4.5K では、励起子の寿命は 7.2 ~ 8.6ns の範囲にあり、平均値からのずれは約 $\pm 10\%$ 程度である。このことは、無輻射レート $1/\tau_{NR}(k)$ は k に弱く依存することを示している。しかし、この約 $\pm 10\%$ という変化は小さいので、3.3 節で励起子の寿命が k に対して急激な変化をしないとした仮定は妥当であり、その解析結果に大きな影響を与えることはないものと思われる。

1.2 節で述べたように、 NaNO_2 結晶は光学的にも電氣的にも高い異方性を持つ。[34] 励起子やフォノンの分散にも高い異方性があるため、励起子バンド内での緩和過程についてさらに詳しく議論するためには、この異方性を考慮する必要がある。3.3 節での単純化した解析において用いた分散の式 (3.6) によれば発光線は時間発展とともに高エネルギー側へ広がっていく。しかし、図 3-3 の時間分解スペクトルを見ればわかるように、発光線は時間発展とともに高エネルギー側だけでなく、低エネルギー側へも広がっていく。この低エネルギー側への広がりは、励起子の分散が異方性により波数ベクトルの方向により異なることによると考えられる。3.3 節で解析した発光線の幅は、高エネルギー側へと低エネルギー側への広がりの和であり、厳密にはこのような異方性による効果を考慮して解析する必要がある。しかし、そのような解析をしても 3.3 節において単純化した解析から得られた結論、すなわち、励起子のバンド内緩和は音響フォノンによる 2 フォノン散乱過程によるという結論は変わらないと思われる。

4 NaNO₂における共鳴ラマン散乱

4.1 共鳴二次発光スペクトルと時間応答

第3章では、共鳴よりわずかに高エネルギー側を励起してバンド内に励起子の初期分布を生成した場合の発光線の振舞いについて述べてきた。逆に共鳴よりわずかに低エネルギー側を励起すると、今まで観測してきた励起子発光線（以下ルミネセンス線）以外に、励起波長とともにシフトする共鳴ラマン線がスペクトル的に分離して観測される。[11] この共鳴ラマン線には、レーザーと同じ時間応答をする散乱的な成分と、単一指数函数的に減衰する遅い成分が存在することがわかっている。[35] 共鳴ラマン線の遅い成分は励起波長とともにシフトすることから、系が励起状態になった後、エネルギー的な緩和を受けないまま発光する成分であると考えられる。この章では、バンド内に励起子の非平衡な初期分布を生成した場合の第3章の延長として、共鳴ラマン線の遅い成分の温度依存性、励起波長依存性について議論する。共鳴ラマン線の速い散乱的な成分については、付録Aの共鳴二次光学過程の節で考察する。

図4-1(a)に共鳴より10cm⁻¹ほど低エネルギー側 ($\nu_i = \nu_{00} - 10\text{cm}^{-1}$) を励起した場合の2K, 8K, 15Kにおける $n_2 = 2$ 線の時間積分スペクトルおよび励起レーザーのスペクトルを示す。第3章での共鳴より高エネルギー側の吸収領域を励起した場合に発光に比べ、低エネルギー側を励起した場合の発光はかなり弱い。そのため、時間積分スペクトルの測定には、CCDカメラに比べて短波長で感度のよいゲート付きCCDカメラ (Oriel Instruments, Instaspec V) を用いた。この素子幅は27 μm であり、第3章での測定で用いたCCDカメラに比べ大きいため、装置全体の波長分解能は約2.5cm⁻¹程度に広がっている。

2Kではラマン線しか観測されないが、温度上昇とともにルミネセンス線が現われ、その強度は増大していく。一方、ラマン線の強度は温度上昇とともに減少していく。各温度におけるルミネセンス線、ラマン線の時間応答を図4-1(b)に示す。各時間応答はその振舞いの違いがわかりやすくなるようにピーク強度で規格化してある。ルミネセンス線の時間応答は単一指数関数減衰を示し、その時定数は温度変化しない。時定数7.8nsは通常の励起子発光の寿命と同じ値である。一方ラマン線の時間応答は、レーザーと同じ応答をする散乱的な速い成分と、指数関数減衰を示す遅い成分の二成分からなっていることがはっきりと認められる。この図の時間応答から求められるラマン線の遅い成分の時定数は2Kにおいて5.5nsとルミネセンスの時定数に比べ短い値になっている。さらに、温度上昇とともにその時定数は短くなることがわかる。

以前に加藤等[35]により2Kにおけるラマン線の時間分解測定が行われ、この2成分の存在が示されているが、その測定では、励起光源に窒素レーザー励起の色素レーザーを用いており、ラマン線における速い成分と遅い成分は明瞭に分離して観測されているわけではなく、励起光の時間応答による畳み込み積分を用いて各々の成分を求めている。また、遅い成分の時定数の決定は難しく、畳み込み積分をする際には遅い成分の時定数をルミネセンスの時定数と同じ値と仮定している。彼らはこの2成分の比の励起波長依存性を調べることで、Non-motional Narrowing 効果[36]を検証し、

その結果から位相緩和時間 ($\sim 7\text{ns}$) を見積もっている．しかし，上に述べたように，畳み込み解析をしている点，遅い成分の時定数を仮定している点から，見積もられた位相緩和時間は実際のものからかなりずれていると考えられる（詳しくは付録 A を参照のこと）

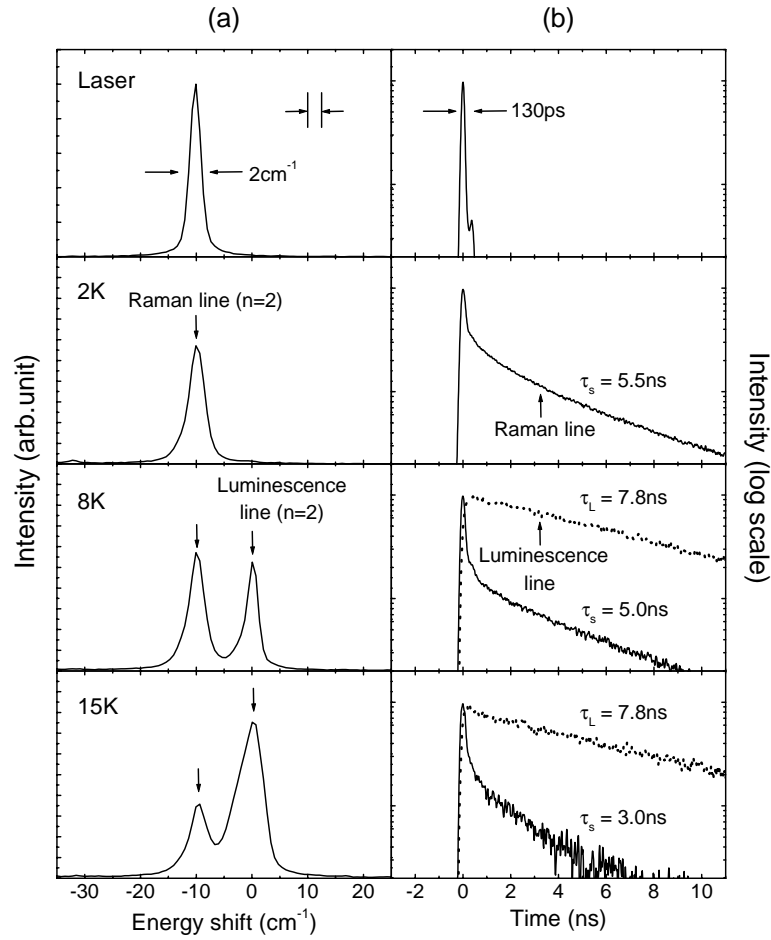


図 4-1: (a) 2K, 12K, 15K における $n_2 = 2$ 線の時間積分発光スペクトル ($\nu_i = \nu_{00} - 10\text{cm}^{-1}$ の光で励起した場合)，(b) 各温度における発光の時間応答．点線がルミネセンス線，実線がラマン線．最上段は励起レーザー光のスペクトルおよび時間応答．スペクトルの横軸の原点は発光のスペクトルについては $\nu_{00} - 2\nu_2$ ，レーザー光のスペクトルについては ν_{00} である．

4.2 共鳴二次発光の各成分の強度と寿命の温度変化

図 4-2 に共鳴より 10cm^{-1} ほど低エネルギー側 ($\nu_i = \nu_{00} - 10\text{cm}^{-1}$) を励起した場合のルミネセンス線，ラマン線およびその速い成分と遅い成分の強度の温度依存性を示す．ルミネセンス線の強度は温度上昇とともに増大する．その強度 I_L は，温度 T ，振動数 ν のフォノン数

$$\langle n(T, \nu) \rangle = \frac{1}{\exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right) - 1} \quad (4.1)$$

を用いて，低温域では近似的に

$$I_L \propto \langle n(T, \Delta\nu_i) \rangle \quad (4.2)$$

とあらわされることがわかっている．[11] ここで， $\Delta\nu_i$ は非共鳴振動数 $\Delta\nu_i = \nu_{00} - \nu_i \simeq 10\text{cm}^{-1}$ である．このことから，非共鳴振動数に相当するエネルギーの 1 フォノンを吸収することで，ルミネセンス線が生じていることがわかる．

このルミネセンス線に対して第 3 章同様に時間分解スペクトルの測定を行った．共鳴より 14cm^{-1} ほど低エネルギー側 ($\nu_i = \nu_{00} - 14\text{cm}^{-1}$) を励起した場合の 8K, 12K, 15K における $n_2 = 2$ 線の時間分解スペクトルを図 4-3 に示す．図 3-3 同様，各発光線はその形状の変化をわかりやすくするためにルミネセンス線のピーク強度で規格化しており，スペクトルに変換する際，積分する時間幅はスペクトルを求める時間に対して変化させている．比較のため，各温度における時間積分スペクトルを図の最下段に示しておく．スペクトル分解能は，図 4-1 の時間積分スペクトルに比べ，ゲート付き CCD カメラの素子幅の制約を受けないので格段によい．

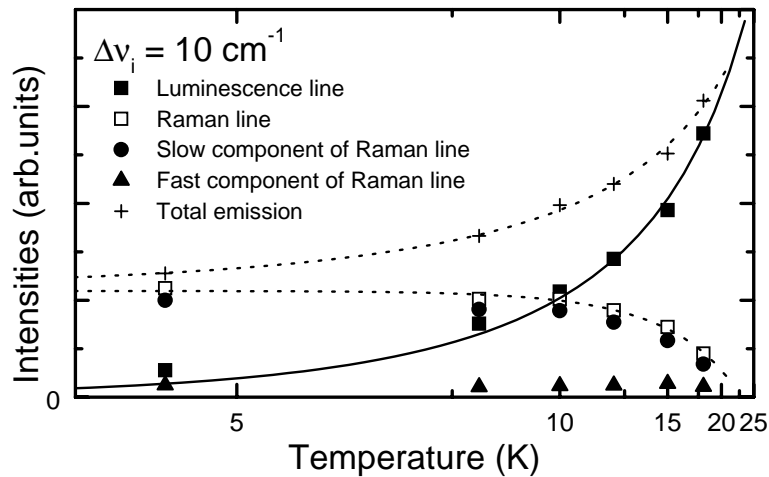


図 4-2: ルミネセンス線とラマン線およびその速い成分と遅い成分の強度の温度依存性 ($\nu_i = \nu_{00} - 10\text{cm}^{-1}$ の光で励起した場合)．図中の実線は式 (4.2) を用いて計算したもの，点線は補助曲線である．

この図を見ればわかるように，図 3-3 の 1 フォノンを放出することで $k \simeq 0$ 付近に励起子の初期分布を生成した場合の時間分解スペクトルと定性的にはほとんど同じ振舞いを示していることがわかる．このことから，共鳴より低エネルギー側を励起して 1 フォンを吸収することで生成された励起子も 2 フォノンラマン散乱過程によりバンド内緩和していると考えられる．一方，ラマン線の時間分解スペクトルでは時刻 $t = 0\text{ns}$ においてはレーザーと同じ応答をする散乱的な速い成分が含まれているので非常に強いが，その後の遅い成分しか存在しない時間領域になると急激に弱くなってしまいうため，形状の変化を議論することができない．

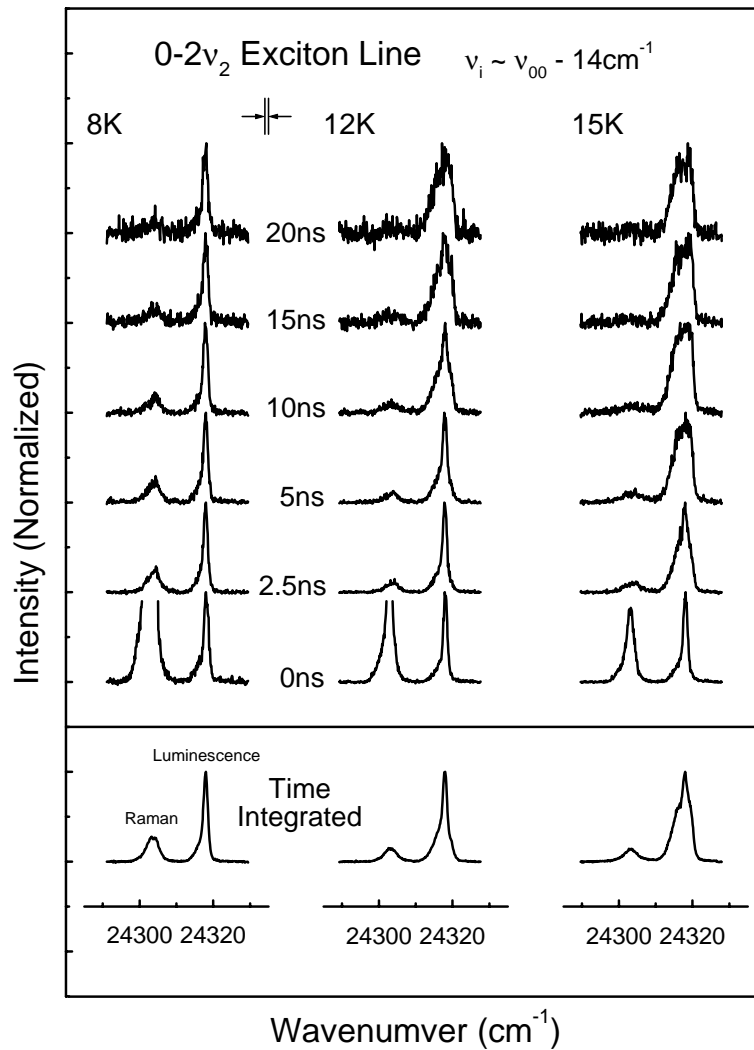


図 4-3: 8K, 12K, 15K における $n_2 = 2$ 線の時間分解発光スペクトル ($\nu_i \simeq \nu_{00} - 14\text{cm}^{-1}$ の光で励起した場合)．最下段は時間積分スペクトル．各スペクトルは，その形状の変化をわかりやすくするためにルミネセンス線のピーク強度で規格化してある．

図 4-2 のラマン線の強度の温度変化については、温度上昇により、速い成分の強度はほとんど変化しないが、遅い成分の強度は減少していく。ラマン線全体の強度が温度上昇とともに減少するのは、この遅い成分の減少によるものである。図 4-4 にラマン線の遅い成分の時定数の温度依存性を示す。12K を越えた付近から時定数は小さくなる。この減少の様子は図 4-2 のラマン線の遅い成分の強度の減少の様子と似ているので、ラマン線の遅い成分の強度の減少は、主にこの時定数の減少によるものであると考えられる。前節でも述べたように、ラマン線の遅い成分はそのエネルギーに存在する実準位からの発光であると考えられ、遅い成分の強度および時定数の減少はその実準位から他の準位へのポピュレーションの移動が存在し、その移動のレートが温度上昇とともに増大するとすれば説明できる。このラマン線の遅い成分の始状態の準位と候補して、図 4-5 のような励起子ポラリトン準位が考えられる。過去の反射スペクトルの測定からダンピング定数が求められ、その値が臨界ダンピング定数 [37] より大きいため、ポラリトン描像を適用する必要はないとされている。[19] しかし、それらの値を求める際に用いたバックグラウンド誘電率は可視光領域の室温での屈折率 [38] を外挿することにより得られた値であり、それらの値はそれぞれ 0.13cm^{-1} と 0.10cm^{-1} とその差が大きくないために、この大小関係が絶対であるとは考えにくい。そこで、入射エネルギーの位置に励起子ポラリト的な準位の存在を仮定して、図 4-5 のようなモデルを用いて、図 4-2、4-4 のラマン線の遅い成分の強度と時定数の温度依存性を説明を試みた。

ルミネセンス線、および、ラマン線のエネルギー位置において指数函数的に減衰する発光が存在するので、その 2 つのエネルギー位置に励起子ポラリトン準位が存在するとし、それぞれの準位における励起子ポラリトンの数を n_L, n_R 、寿命を γ_L, γ_R とする。 ν_{00} よりわずかに低いエネルギー位置を励起すると、そのエネルギー位置（ラマン線の始状態の位置）に励起子ポラリトンが生成される。同時に、ルミネセンス線が式 (4.2) のように 1 フォノン吸収を伴う遷移によりあらわれることから、励起とともにフォノン数 $\langle n(T, \Delta\nu_i) \rangle$ に比例した数の励起子ポラリトンが ν_{00} のエネルギー位置（ルミネセンス線の始状態の準位）にも生成されるはずである。ルミネセンス線、および、ラマン線の始状態のエネルギー準位における励起子ポラリトンの初期数をそれぞれ n_{L0}, n_{R0} とする。ラマン線の遅い成分の強度および寿命が温度上昇とともに減少することから、ラマン線の始状態の準位にある励起子ポラリトンが他の準位に散乱されるという過程が存在し、その散乱のレートが温度上昇とともに増加すると仮定する。ルミネセンス線の始状態の準位付近の分散曲線が小さい（状態密度が高い）ことから、散乱過程の主な行き先としてはルミネセンス線の始状態の位置を考えることにする。

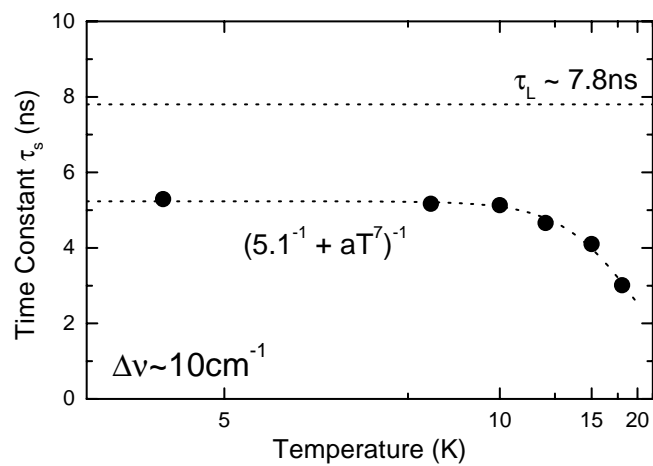


図 4-4: ラマン線の遅い成分の時定数の温度依存性 ($\Delta\nu_i = 10\text{cm}^{-1}$) . 下側の点線は式 (4.5) , (4.8) を用いて計算したもの . 上側の点線はルミネセンス線の寿命をあらわす .

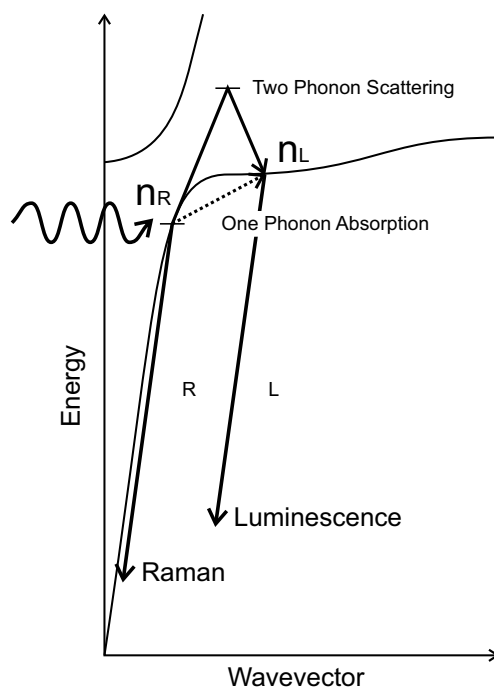


図 4-5: 共鳴よりわずかに低エネルギー側を励起した場合の各成分の振舞いを説明するための模式図

励起子ポラリトン描像にたって考えると，結晶の中に光子が入るとすべてポラリトンになるので，ルミネセンス線の初期強度を与える 1 フォノン吸収過程と，ラマン線の遅い成分の強度および時定数の減少の原因となる散乱過程が共存するのは奇妙に思われるかもしれない．しかし，1.2節で述べたように， NaNO_2 結晶は光学的に高い異方性を持ち，励起子の分散にも高い異方性がある．そのため，励起子ポラリトンの分散曲線は図 4-5 のような単純なものではなく，実際にはラマン線の始状態のエネルギー位置付近には複数の分枝が存在すると考えられる．そして，それぞれの分枝の分散曲線の違いにより 1 フォノン散乱過程が可能な分枝と不可能な分枝があるとすれば 2 つの過程の共存は説明できると思われる．

以上の仮定を用いてレート方程式を立てると，次のようになる．

$$\frac{dn_L}{dt} = -\gamma_L n_L + \gamma n_R \quad (4.3)$$

$$\frac{dn_R}{dt} = -\gamma_R n_R - \gamma n_R \quad (4.4)$$

ここで， γ_L ， γ_R はそれぞれルミネセンス線，および，ラマン線の始状態のエネルギー位置における励起子ポラリトンの消滅レートであり， γ は励起子ポラリトンのルミネセンス線の始状態への散乱レートである．式 (4.4) は簡単に解くことができ，ラマン線に関しては n_R と積分強度 $I_R \propto \int_0^\infty \gamma_R n_R dt$ が，

$$n_R = n_{R0} \exp[-(\gamma_R + \gamma)t] \quad (4.5)$$

$$I_R \propto \frac{\gamma_R}{\gamma_R + \gamma} n_{R0} \quad (4.6)$$

と求まる．式 (4.5) からラマン線の遅い成分の時定数は， $1/(\gamma_R + \gamma)$ で与えられることがわかる．光励起後，1 フォノン吸収によりルミネセンス線の始状態の準位へ遷移せずに，ラマン線の始状態の準位に生成された励起子ポラリトンは，1 フォノン散乱過程以外の過程を経ない限り，ルミネセンス線の始状態の準位へ遷移することができない．そこで， γ に対し 2 フォノンラマン散乱を考えると，そのレートは

$$\gamma \propto \int_0^{\nu_D - \Delta\nu_i} \langle n(T, \nu + \Delta\nu_i) \rangle (\langle n(T, \nu) \rangle + 1) (\nu + \Delta\nu_i)^3 \nu^3 d\nu \quad (4.7)$$

で与えられる．ここで ν_D は NaNO_2 のデバイ振動数で $\nu_D \simeq 240 \text{ cm}^{-1}$ である．式 (4.7) は $\Delta\nu_i$ が ν_D に比ベ十分小さい場合，第 3 章で述べたように，

$$\gamma \propto T^7 \quad (4.8)$$

とあらわすことができる．[30] この式を用いて図 4-4 の結果に対してフィッティングを試みた．その結果，図中の点線のように温度変化をうまく再現することができた．つまり，ラマン線の始状態の準位からルミネセンス線の始状態の準位への散乱過程においても，バンド内緩和過程の場合と同様に 2 フォノンラマン散乱過程が支配的であると考えられる．図 4-3 の時間分解スペクトルにおけるラマン線の線幅もルミネセンス線の線幅と同様に高温上昇とともに広がると考えられるが，図 4-3 の時間分解スペクトルの S/N 比では広がっている様子は確認できない．2 フォノンラマン散乱による効果は，

状態密度が高いために主な行き先であるとしたルミネセンス線の始状態の準位からの発光の強度にあらわれると考えられる。

ラマン線の遅い成分の初期強度 $n_{R0} \propto \gamma_R^{-1}(\gamma_R + \gamma)I_R$ を図 4-2, 4-4 の結果を用いて計算すると, 図 4-6 のようになる。図から明らかなように n_{R0} は一定でなく, 温度上昇とともに徐々に減少していく。これはルミネセンス線の初期強度を与える 1 フォノン吸収のレートが増大するため, ラマン線の始状態の準位に生成される励起子ポラリトンが減少するためであると考えられる。図 4-4 で, 2 フォノン散乱過程がほとんど起こっていないと思われる低温 (10K 以下) においても, ラマン線の遅い成分の時定数が通常のルミネセンスの寿命より短いことから, γ_L と γ_R は異なるということがわかる。この違いについては, この章の最後で考察することにする。

次にルミネセンス線に関しては, 式 (4.3) は, 変数 $n'_L = n_L \exp(\gamma_L t)$ と式 (4.5) を用いることにより,

$$\exp(-\gamma_L t) \frac{dn'_L}{dt} = \gamma n_{R0} \exp[-(\gamma_R + \gamma)t] \quad (4.9)$$

と変形することができる。この式から n'_L が求まり, n_L と積分強度 $I_L \propto \int_0^\infty \gamma_L n_L dt$ は

$$n_L = \left(n_{L0} + \frac{\gamma}{\gamma_R + \gamma - \gamma_L} n_{R0} \right) \exp(-\gamma_L t) - \frac{\gamma}{\gamma_R + \gamma - \gamma_L} n_{R0} \exp[-(\gamma_R + \gamma)t] \quad (4.10)$$

$$I_L \propto n_{L0} + \frac{\gamma}{\gamma_R + \gamma} n_{R0} \quad (4.11)$$

と求まる。この式 (4.11) の第 2 項はラマン線の始状態の準位からの散乱による項で, この項が存在するためにルミネセンス線の強度の温度変化は 1 フォノン吸収を伴う遷移により説明できるとした式 (4.2) からのずれを生ずることになる。図 4-2, 4-4 の結果から 15K でのずれを見積もると約 10% になる。以前の加藤等のルミネセンス線強度の解析 [11] において, 高温域で式 (4.2) からのずれがあることが報告されているが, このずれが式 (4.11) の第 2 項のラマン線の始状態からの散乱によるものであると考えられる。しかし, 彼らの解析ではラマン線強度の温度変化についての説明はなされていなかった。

最後に, 図 4-4 にみられる γ_L と γ_R の違いについて考察する。図 4-7 にラマン線の遅い成分の時定数の励起波長依存性を示す。共鳴付近では通常のルミネセンスと同じ寿命であるが, 低エネルギー側へいくにしたがい, 時定数は短くなっていく。この時定数の励起波長依存性は, 励起子ポラリトンが光子性をもつにつれて寿命が短くなり, 励起子性が強くなると固有のルミネセンスの寿命になることに対応していると考えられる。さらに, この傾向は図 3-10 で示した励起子の発光線内における寿命の波長依存性で, 発光線の低エネルギー側の部分ほど寿命が短くなるという傾向にもうまく対応する。

しかし, 図 4-7 に示した励起子ポラリトンの励起波長依存性において, 非共鳴振動数の増大とともに励起子ポラリトンが光子性を持つのであれば, もっとはやく寿命は減少するはずである。NaNO₂ 結晶の ν_{00} 線吸収の低エネルギー側の裾は図 2-2 に見られるように, 高純度の結晶でも NO₃⁻ 不純物の影響を受けた励起子の弱い吸収が分布している (特に非共鳴振動数 $\Delta\nu_i \simeq 34\text{cm}^{-1}$ 付近には強い吸収がある。[23]) $\Delta\nu_i$ がこの不純物に影響を受けた吸収線に近づくにつれてラマン線は共鳴増大する

ことが知られている．このように ν_{00} 線の低エネルギー側には，不純物の影響を受けた励起子の準位が分布しており，これがポラリトン本来の短い寿命の実現を妨げていると思われる．

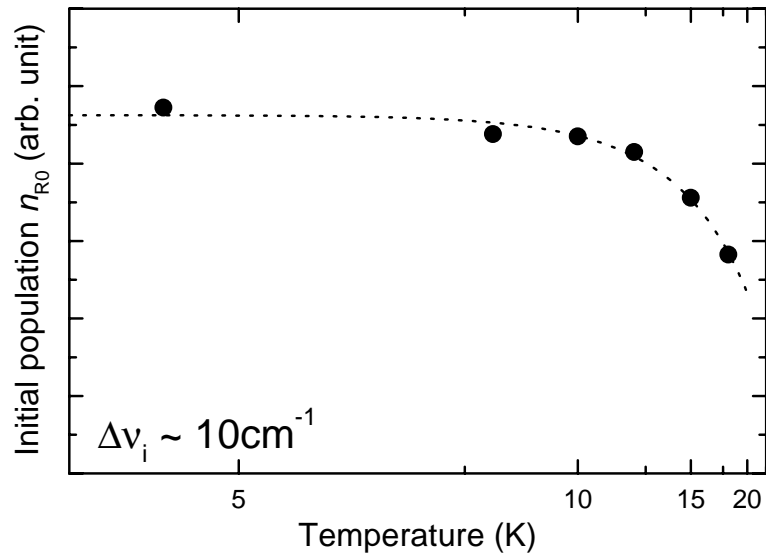


図 4-6: ラマン線の遅い成分の初期強度の温度依存性 ($\Delta\nu_i = 10\text{cm}^{-1}$)．点線は補助曲線である．

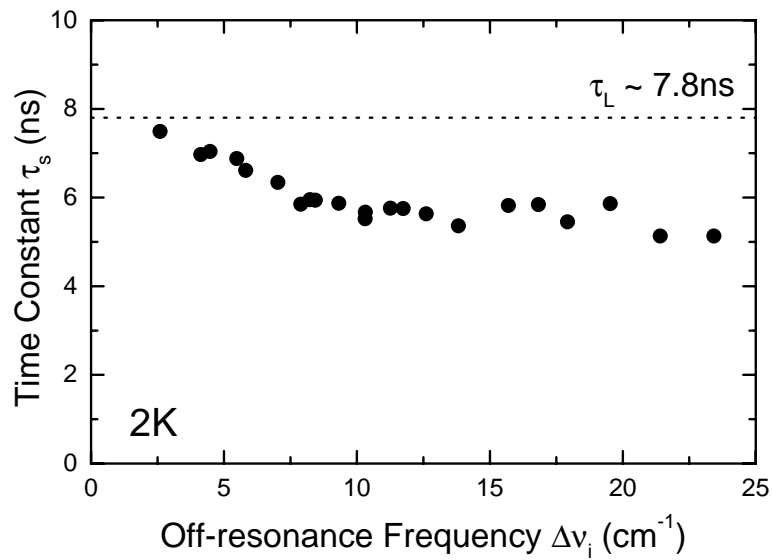


図 4-7: 2K におけるラマン線の遅い成分の時定数の励起波長依存性．点線はルミネセンス線の寿命をあらわす．

5 結語

本研究ではこの系におけるバンド内緩和過程の様子を観測するため、Ti:Shapphire モード同期レーザーを励起光として用いたピコ秒領域における発光の時間分解測定を行った。この測定のために分光器をスキャンさせながら各波長ごとの発光の時間応答を時間相関単一光子計数法を用いて連続的に取り込むというプログラムを開発した。この方法を用いることによりすべての時間域における時間分解スペクトルを一回のスキャンで測定することが可能になり、しかも波長分解能、時間分解能ともに装置の最高性能で測定することができた。これにより、時間分解能、S/N 比が飛躍的に向上し、過去の測定では不可能であった時間領域での測定が可能になった。その結果、この系におけるバンド内緩和過程の機構をほぼ説明することができた。本研究で得られた結果を以下にまとめる。

励起子共鳴より約 10cm^{-1} ほど高エネルギー側を励起することにより波数 k の空間内で $k \simeq 0$ 付近の領域に励起子を生成したときの時間分解スペクトルの測定を行った。その結果、4.5K においては励起子の寿命（減衰の時定数）7.8ns より長い 30ns という時間が経過した後も初期分布を保っていることがわかった。励起子生成直後の初期分布は温度が上昇しても変化しないが、10K 以上の温度域では発光線の線幅が時間発展とともに広がる様子を観測することができ、その広がり方が温度上昇とともに速くなることを見出した。そして、この発光線の線幅の時間発展を定量的に説明するためにフィッティングによる解析を試みた結果、線幅の広がりをあらわす時定数（バンド内緩和時間）をパラメーターとして、その温度変化のみで全温度における線幅の時間発展を説明することができた。そして、このフィッティングによる解析から得られたバンド内緩和時間が T^{-7} の温度依存性を示すことがわかった。発光線の線幅がバンド内における励起子の分布の幅に対応しているとして、 NaNO_2 のバンド内緩和過程は 2 フォノンラマン過程であると結論することができた。この結果は励起子バンドの分散が小さいことからエネルギー保存則と波数保存則による制約のためにバンド内において 1 フォノン散乱による緩和が禁制であり、2 フォノン散乱によってはじめて緩和ができるようになるという説明を裏付けており、それゆえ低温においてバンド内緩和時間が異常に長いと考えられる。

以上の結果が、本研究において得られた主な結果だが、それに付随して以下のようなことを明らかにした。励起子共鳴より約 120cm^{-1} ほど高エネルギー側の LA フォノンサイドバンドと LO フォノンサイドバンドのピークの谷間を励起することにより、 $k \simeq 0$ 以外の異なる 2 つの領域に同時に励起子の初期分布を生成した場合の時間分解スペクトルの測定を行った。その結果、発光線は $k \simeq 0$ 付近に初期分布を作った場合と定性的にほぼ同じ振舞いを示すが、バンド内緩和がほとんど起こっていない低温でも、発光線の形状が時間発展とともにわずかに変化することを見出した。この変化は、励起子の寿命が k 空間内の場所ごとに異なるためであると考えられる。励起子バンド全域に広く励起子を生成した時の励起子の寿命を発光線内の各点において求めた結果、励起子の寿命は低エネルギーになるほど寿命が短くなるということがわかった。 NaNO_2 においては無輻射過程が支配的であるので、この寿命の変化は無輻射過程が k に依存することによると考えられる。その変化は $\pm 10\%$ 程度であり、上の発光線の線幅が k 空間における励起子の分布の幅に対応することを用いた議論に影響

を及ぼすことはないと考えられる．

以上の結果は励起子共鳴より高エネルギー側を励起したときのものだが，逆に共鳴よりわずかに低エネルギー側を励起すると共鳴ラマン線が通常の励起子発光線とスペクトル的に分離して現れる．ラマン線を時間分解するとレーザーと同じ時間応答を示す散乱的な速い成分と，指数関数減衰を示す遅い成分の二成分からなっていることがはっきりと認められた．共鳴ラマン線の遅い成分は励起波長とともにシフトすることから，系が励起状態になった後，エネルギー的な緩和を受けないまま発光する成分であると考えられる．バンド内に励起子の非平衡な初期分布を生成した場合の延長として，共鳴ラマン線の遅い成分の強度と時定数の温度依存性と励起波長依存性を調べた．その結果，強度，寿命とも温度上昇とともに小さくなるという結果が得られた．レート方程式を用いた解析の結果から，この遅い成分の強度および寿命の減少はラマン線の始状態のエネルギー位置にある準位から通常の励起子発光線の始状態である励起子バンドへ 2 フォノンラマン散乱過程により起こっていることがわかった．また，ラマン線の遅い成分の寿命は励起エネルギーを共鳴から低エネルギー側に遠ざけるにしたがい，ルミネセンス線の寿命から短くなっていくという結果が得られた．この時定数の励起波長依存性は励起状態が励起子ポラリトン状態であり，励起子ポラリトンが光子性をもつにつれて寿命が短くなり，励起子性が強くなると固有のルミネセンスの寿命になることを示していると考えられる．しかし，励起波長を共鳴から遠ざけたときの時定数の減少の度合いが少ないことから，多分に不純物の影響を受けているものと考えられる．

最後に本研究において解明されずに残された点について述べておく．本研究では，励起子の異方性やポラリトン性に関して，あまり立ち入った議論を行わなかった．これらの性質についてより詳細な議論を行うためには，励起子ポラリトンの分散曲線を同定する必要がある．そのために理論による計算や共鳴ブリルアン散乱や時間飛行法（Time of Flight 法）による測定がなされることが望ましい．また，励起状態における緩和過程を議論する際に一般的によく用いられる縦緩和（エネルギー緩和）および横緩和（位相緩和）と，本研究においてその機構を解明した励起子のバンド内緩和との対応を明らかにするのも残された課題である．今後の研究としては，四光波混合法などの非線型光学手法を用いた測定を行うことにより，この問題の解明に取り組みたい．

謝辞

本研究を進めるにあたり、全般にわたり絶え間なくご指導をいただいた加藤利三先生に深く感謝します。先生からご教示いただいた研究に対する姿勢は、今後の研究活動において大いに役立つと思います。指導教官である薮崎努先生には、常に温かい励ましをいただきました。神野賢一先生、田中耕一郎先生には、日ごろのご指導のほか、本論文を作成する上で、適切かつ有益な議論をしていただきました。その議論の内容は、問題点を整理するのに大変役立ちました。芦田昌明先生には研究全般にわたり、常に相談にのっていただき、貴重な助言をいただきました。特に実験を進める上で、様々なご指導、援助をしていただきました。先生の協力なしでは、本研究をここまで進めることはできなかったと思います。鹿児島大学の太田治氏からも研究全般にわたり、多くのことを教えていただきました。山口大学の相原正樹先生および大阪大学の木下修一先生には共鳴ラマン散乱に関して有益な意見をいただきました。本研究において不可欠であった液体ヘリウムの使用に際して、クライオスタットへの汲み込みなど、様々な点において極低温研究室の西下博紹、大塚晃弘の両氏に大変お世話になりました。白井正伸氏をはじめとする光物性研究室の方々には常に温かい援助をしていただきました。おかげで楽しくそして刺激に満ちた大学院生活をおくることができました。

お世話になったこれらの方々にあらためて厚くお礼申し上げます。

付録

A NaNO₂における共鳴二次光学過程

A.1 励起子のバンド内緩和と位相緩和

本文の第3章ではNaNO₂における励起子の k 空間におけるバンド内緩和過程を、ピコ秒領域における発光の時間分解測定を用いて詳しく調べた結果について述べた。気体分子などのように、電子状態を準位とみなせるような系における緩和過程は、エネルギー緩和と位相緩和をいう2つのパラメーターを用いて議論される。近年盛んに研究されている非線型光学現象を議論する場合には結晶中の励起子の緩和についても、簡単のため準位とみなしてこれら2つのパラメーターを用いて議論されることが多い。[39] しかし、本文の序論でも述べたように、結晶中において励起子はその並進対称性から波数 k がよい量子数となり、エネルギーの固有状態が k で指定されるようなバンドを構成する。このような空間分散をもつ系において、エネルギー緩和と位相緩和という2つの概念を適用した場合にどういう意味を持つのか、これらの概念をバンドモデルを用いて解釈できないのかという点に興味をもたれる。電子励起状態を準位とみなした場合のエネルギー緩和とはその励起状態の準位から電子がいなくなってしまう緩和であり、位相緩和はその励起状態に存在したまま位相だけが変化する緩和である。励起子バンド描像を考える場合、励起子の位相を乱す過程は必ずエネルギーと波数の保存則を満たさなければならない。つまり、励起子の位相緩和が起こるときには k 空間内での分布の変化が伴うはずである。そのため、励起子の位相緩和と本文の第3章で議論したバンド内緩和には何らかの対応があると考えられる。

本文の第4章ではNaNO₂の共鳴ラマン散乱について議論してきた。共鳴よりわずかに低エネルギー側を励起した場合、NO₂⁻分子の回転準位が凍結されており、励起子バンドの分散が小さいため、この系を共鳴二次光学過程における典型的な三準位系とみなすことができる(図A-1)。共鳴二次光学過程とは物質がその固有振動数に近い光子を吸収し、再び光子を放出するという過程である。この過程の起こり方として、(1) 光吸収、光放出という二つの独立な過程が連続して起きる場合と、(2) 光吸収、光放出と切り離すことができない単一のコヒーレントな量子過程が起きるという二通りが考えられる。前者(1)はルミネセンス、後者(2)は共鳴ラマン散乱と呼ばれ、この両者は厳密に区別することができるのか、両者の間にどのような関係があるのかということが、昔から理論・実験の両面から活発に議論されてきた。この共鳴二次光学過程を考える場合においても、中間状態における緩和をエネルギーの緩和と位相の緩和に分けて議論されることが多い。先に述べたように、NaNO₂の励起子は分散が小さい(NO₂⁻孤立分子としての性質を持つ)ため、この系を共鳴二次光学過程における典型的な三準位系とみなすことができ、共鳴二次光学過程の議論を適用することにより、位相緩和についての情報を得ることができる。この付録においては、本文の第4章で議論した共鳴ラマン散乱を共鳴二次光学過程の枠組みで見直してみることで、励起子のバンド内緩和と位相緩和の関係について考察する。

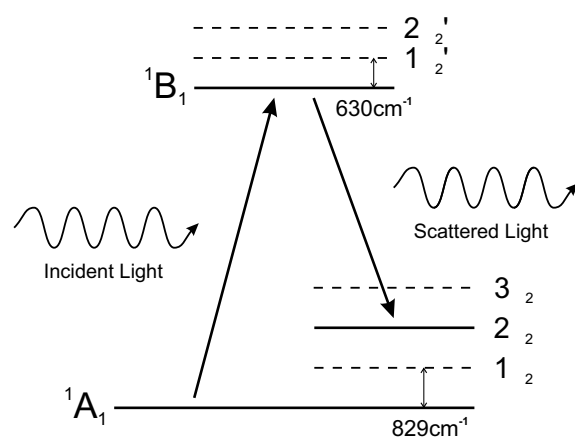


図 A-1: NaNO₂における基底状態の振動順位と最低一重項励起状態の振電準位の模式図．図中の実線の準位を考えた場合，この系を典型的な三準位系とみなすことができる．

A.2 共鳴二次光学過程と位相緩和

前節でも述べたように、共鳴二次光学過程においてルミネセンス、共鳴ラマン散乱は厳密に区別することができるのか、両者の間にどのような関係があるのかということが、昔から理論・実験の両面から活発に議論されてきた。Klein は Yu らによる Cu_2O における励起子の共鳴光散乱の実験 [40] の解釈について、2 フォノン散乱の散乱効率を計算することにより、共鳴光散乱はルミネセンスの過程と同じであると主張した。[41] これに対し、Shen はエネルギーの緩和だけでなく位相の緩和をも考慮するため密度行列を用いて二次発光の基になる分極を計算し、励起光によって作られた中間状態の分布に比例する対角項からの寄与をルミネセンス、中間状態の分布に比例しない非対角項からの寄与を共鳴ラマン散乱と定義した。二次発光のスペクトルと時間特性を計算した結果、両者のスペクトル、時間特性が異なるので、ルミネセンスと共鳴ラマン散乱は同時に存在し、さらに両者は異なる二つの過程であると主張した。[42] しかし、Shen の定義によると、スペクトルの非対角項からの寄与による分を計算すると、ルミネセンスのスペクトル領域で大きく負になってしまう場合がある。その後 Shen と他の学者たちの間で論争が行われたが、結果は平行線のまま終り、現在でも必ずしも決着したとはいえない難しい面がある。

光吸収、光放出という二つの独立な過程がルミネセンス、切り離すことができない単一のコヒーレントな量子過程がラマン散乱という定義するのなら、中間状態における緩和をエネルギーの緩和と位相の緩和に分け、位相緩和によるものをルミネセンス、その他をラマン散乱とするのが妥当であると考えられる。[43] この定義では中間状態において位相緩和する前に光を放出（エネルギー緩和）すればラマン散乱、位相緩和の後で放出すればルミネセンスになり、それらの特性を計算すると、非共鳴の時の通常ルミネセンスおよびラマン散乱の特性と一致する。位相緩和の速度を定数と仮定すると、中間状態にある系のエネルギー緩和と位相緩和のどちらを先に受けるかでルミネセンスになるかラマン散乱になるか決まるので、ルミネセンスとラマン散乱の強度比はエネルギー緩和速度 (T_1^{-1}) と位相緩和速度 (T_2^{-1}) に比によって決まる全発光強度 (I_{Total}) に対するルミネセンス成分の強度 ($I_{Lumi.}$) の比 F は

$$F = \frac{I_{Lumi.}}{I_{Total}} = 1 - \frac{T_1^{-1}}{2T_2^{-1}} = \frac{T_1^{-1} + 2T_2^{*-1}}{2T_2^{*-1}} \quad (\text{A.1})$$

という一定の値になり、入射する光子の振動数には依存しない。ここで、 T_2^{*-1} は純粋位相緩和速度で、光学的ブロッホ方程式から、

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{2T_1} + \frac{1}{T_2^*} \quad (\text{A.2})$$

という関係式が成り立つ。このような位相緩和の速度が定数であるという状況は、気体分子の場合でいえば、衝突している時間が衝突から衝突までの間隔に比べ十分小さく、一回の衝突により位相の情報が完全に失われる impact limit に相当し、このような極限は motional narrowing limit と呼ばれている。Mukamel らは衝突のドップラー拡がりを考慮し、全二次発光に対するルミネセンス強度の比の非共鳴振動数依存性を計算した。[44] この結果は、図 A-2に示したように I_2 気体分子における実験結果を非常によく説明している。[45, 46]

I_2 分子の実験においては、励起準位のすぐ近くに回転準位があり、その影響を受けるため非共鳴振動数 $\Delta\nu_i$ をあまり大きくとることができなかったが、通常、非共鳴振動数 $\Delta\nu_i$ を大きくすると、全二次発光に対するルミネセンス成分の強度比 F は減少し続けることはよく知られている．[35, 47, 48] 相原は系が熱浴と相互作用することによって受ける位相の乱れは瞬時に起きるのではなく、有限時間かかって起こるということを考慮するとルミネセンス成分の比 F が非共鳴振動数 $\Delta\nu_i$ の増大とともに減少することを説明できると示した．[36] 非共鳴振動数 $\Delta\nu_i$ を大きくしていくと、不確定性関係により系が中間状態に滞在できる時間はどんどん短くなっていくために、系が位相を失うのにかかる時間が無視できなくなり、位相緩和が起こりにくくなるので、ルミネセンス成分の比 F が減少していくのである．このような系と熱浴の相互作用の相関時間が有限であること（熱浴の記憶効果）に基づく効果は non-motional narrowing 効果と呼ばれている．

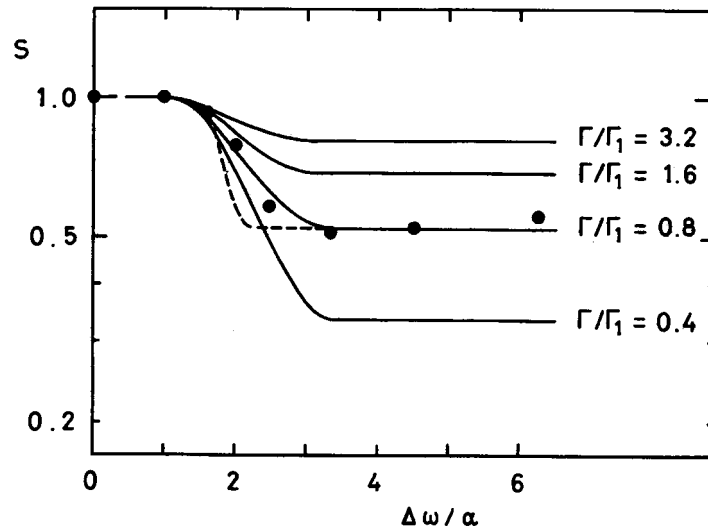


図 A-2: I_2 気体分子における全発光のルミネセンス成分の比の非共鳴振動数依存性 ($\alpha/2\pi = 447\text{MHz}$)． Γ_1 はエネルギー緩和速度， Γ は純粋位相緩和速度である．破線は Mukamel 等の理論により計算した曲線で，実線はさらに超微細構造を考慮して計算した曲線である．(文献 [46])

A.3 実験結果と解析

前節で述べたように，共鳴二次光学過程における位相緩和に関する情報を得るためには，全二次発光強度に対するルミネセンス的成分の強度の比 F の非共鳴振動数依存性を求める必要がある．図 4-2 に示した二次発光の各成分で，時間応答が指数函数的な減衰を示すルミネセンス線とラマン線の遅い成分をルミネセンス的成分とし，励起光と同じ時間応答を示すラマン線の速い成分をラマン散乱的成分とした．全二次発光の強度を I_{Total} ，ルミネセンス線の強度を I_L ，ラマン線の速い成分，遅い成分の強度をそれぞれ I_R^{fast} ， I_R^{slow} とする（第 4 章で議論した I_R はここでは I_R^{slow} に相当する．）そうすると，ルミネセンス的成分の強度 $I_{Lumi.}$ は

$$I_{Lumi.} = I_L + I_R^{slow} \quad (A.3)$$

で与えられ，その強度比 F は

$$F = \frac{I_{Lumi.}}{I_{Total}} = \frac{I_L + I_R^{slow}}{I_L + I_R^{fast} + I_R^{slow}} \quad (A.4)$$

となる．

このように定義したルミネセンス的成分の比 F の 2K，8K，15K における非共鳴振動数依存性を図 A-3 に示す．いずれの温度でも，非共鳴振動数 $\Delta\nu_i$ の増大とともに比 F は減少し，non-motional narrowing 効果があらわれていることが分かる．また，温度上昇とともに比 F が増大することから，位相緩和がより速く起こってきることがわかる．

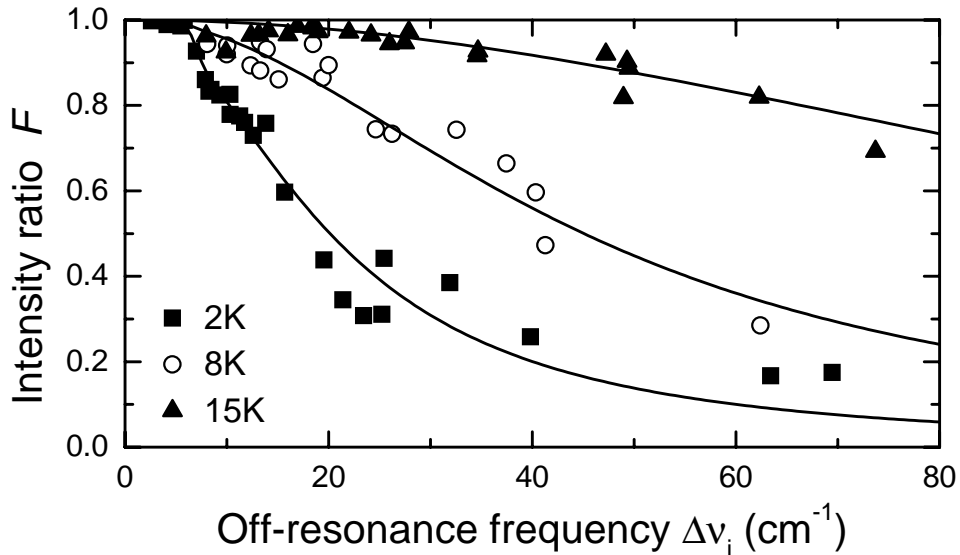


図 A-3: 2K, 8K, 15K におけるルミネセンス成分の全二次発光に対する比の励起波長依存性．図中の実線は式 (A.9), (A.12), (A.13) をもちいて計算したもの．

図 A-3の非共鳴振動数依存性から，位相緩和時間を求めるため相原の non-motional narrowing 効果を考慮した過渡的二次光学過程の理論 [36] によるフィッティングを試みた．相原は熱浴からの効果を中間状態のエネルギーのランダム変調として取り入れている．このランダム変調に対して適当な確率過程を仮定して系の応答を取り扱う理論はストカスティック理論と呼ばれる．[49, 50]

一般に二次発光の時間応答は

$$I(t) = \int_{-\infty}^t dt_1 \int_{-\infty}^t dt_2 F_i(t_1) F_i(t_2) g(t_1 - t_2) \exp \left[i\nu_i(t_2 - t_1) - \frac{\gamma}{2}(2t - t_1 - t_2) \right] \quad (\text{A.5})$$

$$\begin{aligned} g(\sigma) &= \langle \exp(iH_e\sigma) \exp(-iH_g\sigma) \rangle \\ &= \exp(i\nu\sigma + S(\sigma)) \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

$$S(\sigma) = - \int_{-\infty}^{\sigma} ds_1 \int_{-\infty}^{s_1} ds_2 \langle \delta V(s_1) \delta V(s_2) \rangle \quad (\text{A.7})$$

で表される． ν_i は励起光の振動数， $F_i(t)$ は励起光の時間波形， γ^{-1} は励起状態の寿命， H_g ， H_e はそれぞれ基底状態および励起状態のハミルトニアン， ν は共鳴振動数をあらわす．また， δV は系と熱浴の相互作用で， $\langle \delta V(s_1) \delta V(s_2) \rangle$ が相互作用の時間相関函数である．

系と熱浴の相互作用の時間相関函数としてガウスマルコフ過程の時間相関函数

$$\langle \delta V(s_1) \delta V(s_2) \rangle = D^2 \exp \left(-\frac{|s_1 - s_2|}{\tau_c} \right) \quad (\text{A.8})$$

を用いる． D は相互作用の強さ， τ_c は相互作用の相関時間を表す．この式 (A.8) で $\tau_c \rightarrow 0$ の極限ととった場合（相互作用の相関時間が無視できる場合）が，motional narrowing limit の場合に相当し， $D^2\tau_c$ が純粋位相緩和速度 T_2^{*-1} になる．この相関函数を用いると，式 (A.7) は

$$S(\sigma) = -D^2\tau_c \left\{ \sigma - \tau_c \left[1 - \exp \left(-\frac{\sigma}{\tau_c} \right) \right] \right\} \quad (\text{A.9})$$

となる．

励起光の時間波形がガウシアンであるとするとき，式 (A.5) は

$$\begin{aligned} I(t) &= \int_0^\infty d\sigma \exp \left[\left(\frac{\gamma}{2\delta} \right)^2 - \gamma t - \left(\frac{\delta\sigma}{2} \right)^2 \right] \\ &\quad \cos[(\nu_i - \nu)\delta] E_{rfc} \left[-\delta \left(t - \frac{\sigma}{2} - \frac{\gamma}{2\delta^2} \right) \right] \exp[S(\sigma)] \end{aligned} \quad (\text{A.10})$$

となる．ここで， δ は励起光のスペクトル幅である．さらに励起状態の不均一広がりを中心振動数 ν_C ，幅 δ_i のガウシアンであるとするとき，式 (A.10) は，

$$\begin{aligned} I_i(t) &= \frac{1}{\sqrt{\pi\delta^2}} \int d\epsilon \exp \left[-\left(\frac{\nu - \nu_C}{\delta_i} \right)^2 \right] I(t) \\ &= \int_0^\infty d\sigma \exp \left[\left(\frac{\gamma}{2\delta} \right)^2 - \gamma t - (\delta_i^2 + \delta^2) \left(\frac{\sigma}{2} \right)^2 \right] \\ &\quad \cos(\Delta\nu_i\delta) E_{rfc} \left[-\delta \left(t - \frac{\sigma}{2} - \frac{\gamma}{2\delta^2} \right) \right] \exp[S(\sigma)] \end{aligned} \quad (\text{A.11})$$

となる．ここで， $\Delta\nu_i$ は非共鳴振動数 $\nu_i - \nu_C$ である．

ルミネセンス的成分の強度は式 (A.11) の時間応答において、励起光の時間幅より十分時間が経過した領域が支配的であるとして、

$$\begin{aligned} I_{Lumi.} &= \int_0^\infty dt I_i(t \gg \delta^{-1}) \\ &= \frac{1}{\gamma} \exp \left[\left(\frac{\gamma}{2\delta} \right)^2 \right] \int_0^\infty d\sigma \cos(\Delta \nu_i \sigma) \exp \left[-(\delta_i^2 + \delta^2) \left(\frac{\sigma}{2} \right)^2 \right] \exp[S(\sigma)] \quad (A.12) \end{aligned}$$

と近似する．全二次発光強度は全時間領域を積分することにより

$$I_{Total} = \frac{1}{\gamma} \int_0^\infty d\sigma \cos(\Delta_C \sigma) \exp \left[-\left(\frac{\gamma}{2} \right) \sigma - (\delta_i^2 + \delta^2) \left(\frac{\sigma}{2} \right)^2 \right] \exp[S(\sigma)] \quad (A.13)$$

で与えられる．

以上の式を用いて、 D と τ_c をフィッティングパラメータとして図 A-3 のルミネセンス的成分の比 F の非共鳴エネルギー依存性に対してフィッティングを試みた．励起状態の寿命は 7.8ns、励起状態の不均一幅 δ_i は 1cm^{-1} 、励起光のスペクトル幅 δ は 2cm^{-1} とした． D と τ_c を独立に変化させると D が $0.1 \sim 1.0\text{cm}^{-1}$ の範囲、 τ_c が $1.0 \sim 10\text{ps}$ の範囲で、適当な組み合わせをとると、誤差の範囲内で合せられてしまう．この組み合わせの任意性を除くため、全温度において、相関時間 τ_c は同じであると仮定した．この仮定の根拠については次節で述べる．様々な τ_c において、 D を変化させて計算した結果、図 A-3 中の実線に示したように、 $\tau_c = 1.5\text{ps}$ で D を変化させることで全温度における非共鳴振動数依存性を説明することができた．フィッティングに用いたパラメータを表 A-1 に示す．

この表から温度上昇とともに純粋位相緩和時間 T_2^* が短くなっていくのがわかる．以前の、加藤等の 2K における測定 [35] では、純粋位相緩和時間は約 7ns と見積もられており、今回の結果に比べ 15 倍近く長い値になっている．本文の第 4 章でも述べたように、彼らの測定では、励起光源に窒素レーザー励起の色素レーザーを用いており、ラマン線における速い成分と遅い成分は分離して観測されているわけではなく、励起光の時間応答による畳み込み積分を用いて各々の成分を求めている．また、遅い成分の時定数の決定は難しく、畳み込み積分をする際には遅い成分の時定数をルミネセンスの時定数と同じ値と仮定している．このために、見積もられた純粋位相緩和時間が今回の結果からかなりずれていると考えられる．

表 A-1: フィッティングに用いたパラメータ． $T_2^* = (D^2 \tau_c)^{-1}$ である．

	D	τ_c	$D\tau_c$	T_2^*
2K	0.20cm^{-1}	1.5ps	0.056	470ps
8K	0.45cm^{-1}	1.5ps	0.13	93ps
15K	1.3cm^{-1}	1.5ps	0.37	11ps

表の中の $D\tau_c$ という値は motional narrowing limit であるかどうかを示す指標で、 $D\tau_c \ll 1$ という条件を満たす場合、motional narrowing limit であるとみなせる。2K においてはこの条件を満たしているように見えるが、図 A-3 を見れば明らかなように、motional narrowing limit の状況になっておらず、相互作用の相関時間 τ_c の有限性による効果が見られる。非共鳴振動数 $\Delta\nu_i$ が 5cm^{-1} より大きくなると、時間とエネルギーの不確定性関係より系が励起状態に存在できる時間が 1ps 以下になり、相関時間 $\tau_c \simeq 1.5\text{ps}$ より小さくなるため熱浴の記憶効果 (non-motional narrowing 効果) があらわれていると考えられる。また、温度上昇とともに $D\tau_c$ は大きくなる。このことは温度が高いほど、より強く non-motional narrowing 効果があらわれることを示している。これは、フィッティングにおいて相互作用の相関時間 τ_c が一定としたからで、温度上昇とともに純粋位相緩和時間 T_2^* が短くなると、 T_2^* に比べて τ_c がより無視できなくなってくるからである。

A.4 考察とまとめ

前節で系と熱浴の相関函数に式 (A.8) のガウスマルコフ過程の相関函数を用いたのは種々の自由度の微視的な確率変数の和の分布がガウス分布になるという確率論の中央極限定理によるものであり、[51, 52] D, τ_c といったパラメータは形式的なものである。しかし、各々の自由度との相互作用を微視的立場から扱うダイナミカル理論において、その相互作用についてある簡単なモデルを採用すると形式的に同じ相関函数を与える。この対応を利用して、以下では前節のフィッティングで得られた D, τ_c のパラメータの物理的な意味について考察する。

フォノンとの相互作用ハミルトニアンは 2 次までの相互作用を考慮すると、

$$\begin{aligned}\delta V &= H_e - H_g - \langle (H_e - H_g) \rangle \\ &= \sum_k h_k e_k (b_k + b_k^\dagger) + \frac{1}{2} \sum_k \sum_q h_{k,q} (e_k e_q)^{\frac{1}{2}} (b_k + b_k^\dagger)(b_q + b_q^\dagger)\end{aligned}\quad (\text{A.14})$$

で与えられる。 k, q はフォノンのモードをあらわし、 e_k, e_q はそれぞれのフォノンのエネルギー、 $b_k^\dagger, b_q^\dagger, b_k, b_q$ はそれぞれのフォノンに対応する生成・消滅演算子である。この式の第 1 項が 1 次の相互作用を、第 2 項が 2 次の相互作用をあらわしており、 $h_k, h_{k,q}$ はそれぞれの相互作用の強さを表す無次元の定数である。この 2 つの項に対応する時間相関函数をそれぞれ $\langle \delta V(t) \delta V(0) \rangle_L, \langle \delta V(t) \delta V(0) \rangle_Q$ とすると

$$\langle \delta V(t) \delta V(0) \rangle_L = \sum_k e_k^2 h_k^2 \{ [\langle N(e_k) \rangle + 1] \exp(-ie_k t) + \langle N(e_k) \rangle \exp(ie_k t) \} \quad (\text{A.15})$$

$$\begin{aligned}\langle \delta V(t) \delta V(0) \rangle_Q &= \sum_k \sum_q e_k e_q h_{k,q}^2 \{ [\langle N(e_k) \rangle + 1][\langle N(e_q) \rangle + 1] \exp[-i(e_k + e_q)t] \\ &\quad + 2\langle N(e_k) \rangle [\langle N(e_q) \rangle + 1] \exp[i(e_k - e_q)t] \\ &\quad + \langle N(e_k) \rangle \langle N(e_q) \rangle \exp[i(e_k + e_q)t] \}\end{aligned}\quad (\text{A.16})$$

と書きあらわすことができる。[53] $\langle N(e_k) \rangle, \langle N(e_q) \rangle$ はそれぞれのモードのフォノン数である。

ここで、中心振動数 ω で幅が τ^{-1} のローレンツ型函数であらわされるような状態密度をもつフォノンを考える。すると、相互作用の時間相関函数とパワースペクトルはフーリエ変換の関係式

$$J(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp(i\omega t) \langle \delta V(t) \delta V(0) \rangle \quad (\text{A.17})$$

で結ばれるので、式 (A.15) の 1 次の相互作用の相関函数は、

$$\langle \delta V(t) \delta V(0) \rangle_L = A_L^2 [(\langle N \rangle + 1) \exp(-i\omega t) + \langle N \rangle \exp(i\omega t)] \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (\text{A.18})$$

となる。 A_L は相互作用の強さを表す定数である。ここでは簡単化のため相互作用の定数 h_k はエネルギーに依存しないと仮定している。この時間相関函数はガウスマルコフ過程の相関函数と異なり、 t について対称でない。この t に対する非対称性は $(\langle N \rangle + 1)$ と $\langle N \rangle$ の値が異なるからであり、フォノンの放出過程と吸収過程の確率が異なることを反映している。それに対し、ガウスマルコフ過程の

時間相関函数のような t に対して対称の時間相関函数は，フォノンの放出過程と吸収過程の確率が等しいという状況を仮定している．つまり，1 次の相互作用を考える場合には，ガウスマルコフ過程は高温極限で近似的に成り立つ過程であり，温度変化について議論するのは適切ではない．

しかし，式 (A.16) の 2 次の相関函数の第 2 項は，同様のフォノンのフォノン分布において

$$\langle \delta V(t) \delta V(0) \rangle_Q = A_Q^2 \langle N \rangle (\langle N \rangle + 1) \exp\left(-\frac{2t}{\tau}\right) \quad (\text{A.19})$$

という形になる． A_L は相互作用の強さを表す定数である．この項はフォノン吸収と放出が同時に起こる 2 フォノンラマン散乱過程による項であり，ガウスマルコフ過程の相関函数と形式的に一致する．本文の第 3 章で述べたように， NaNO_2 における励起子のバンド内緩和過程では，2 フォノンラマン過程により起こっている．そのため，付録の最初で述べたように励起子のバンド内緩和が位相緩和と対応するのであれば，位相緩和過程はこの 2 フォノンラマン散乱の時間相関函数で説明できると考えられる．式 (A.19) の相関函数において温度に依存する項は $\langle N \rangle$ だけであり，式 (A.8) のガウスマルコフ過程の相関函数でいうと，相互作用の強さ D が

$$D^2 \propto \langle N \rangle (\langle N \rangle + 1) \quad (\text{A.20})$$

のような温度依存性を示し，相関時間 τ_c は温度に依存しないことになる．前節におけるフィッティングで τ_c が温度変化しないと仮定したのはこのような理由による．

しかし， D^2 に対応する $\langle N \rangle (\langle N \rangle + 1)$ の項は， $T^2 \sim T^7$ の温度依存性を示すが，実際にフィッティングで得られた表 A-1 の D^2 は， T^2 よりも緩やかな温度依存性を示す．このずれはルミネセンスの成分の一部であるとしたルミネセンス線による影響によるものと思われる．本文の第 4 章で述べようにルミネセンス線は 1 フォノン吸収過程によりあらわれる．そのため，より精密な議論をするには 1 フォノン過程の相関函数を考慮する必要があるのだが，式 (A.18) で与えられる相関函数では不完全である．式 (A.18) の相関函数を用いてルミネセンス成分の比 F の非共鳴振動数依存性を計算すると，図 A-3 のような単調に減少する函数にはならず，フォノン分布の中心振動数 ω で極大を持つような函数になってしまう．そのため，より現実的なフォノン分布を仮定した相関函数を用いる必要があるが，計算が煩雑になると，複雑な相関函数を用いるとそのパラメータの物理的な意味がわかりにくくなるという理由により，この付録ではここまでの簡単な計算にとどめておく．位相緩和に関する情報を得るには，四光波混合のような非線型光学手法を用いて実験的に位相緩和の様子を観測するのが望ましいと思われる．

参考文献

- [1] 豊沢豊: 物性 II (岩波書店, 1972) p.72.
- [2] E. Gross, E. Permogorov, Ya.Morozenko and B. Kharlamov: Phys. Status Solidi B **59** (1973) 551.
- [3] M. Yoshida, N. Ohno, H. Mitsutake, K. Nakamura and Y. Nakai: J. Phys. Soc. Jpn. **54** (1985) 2754.
- [4] H. Akiyama, T. Kuga, M. Matsuoka and M. Kuwata-Gonokami: Phys. Rev. B **42** (1990) 5621.
- [5] S. Sawada, S. Nomura, S. Fujii and I. Yoshida: Phys. Rev. Lett. **1** (1958) 320.
- [6] 加藤利三: 光物性ハンドブック, 塩谷, 豊沢, 国府田, 柊元編 (朝倉書店, 1984) p.283.
- [7] J. W. Sidman: J. Am. Chem. Soc. **79** (1957) 2669.
- [8] H. Yamashita and R. Kato: J. Phys. Soc. Jpn. **29** (1970) 1557.
- [9] 松川尚弘: 学位論文 (東京大学, 1981).
- [10] R. Kato, M. Ashida, J. Köhler and D. Schmid: Phys. Lett. A **157** (1991) 435.
- [11] R. Kato, Y. Kawaguchi and M. Ashida: Solid State Commun. **74** (1990) 419.
- [12] M. Kamada, M. Yoshikawa and R. Kato: J. Phys. Soc. Jpn. **39** (1975) 1004.
- [13] M. Kamada, T. Yoshimura and R. Kato: J. Phys. Soc. Jpn. **42** (1977) 1660.
- [14] G. Dolling, J. Sakurai and R. A. Cowley: J. Phys. Soc. Jpn. **28** (1970) Suppl. p.258.
- [15] A. C. Albrecht: J. Chem. Phys. **34** (1961) 1476.
- [16] A. S. Davydov: *Theory of Molecular Excitons* (Plenum Press, New York, 1971) p.31.
- [17] T. Sakai, H. Kawaura and R. Kato: J. Phys. Soc. Jpn. **56** (1987) 1943.
- [18] M. Ashida, Y. Kawaguchi and R. Kato: J. Phys. Soc. Jpn. **58** (1989) 4620.
- [19] H. Kawaura, Y. Kawaguchi and R. Kato: J. Phys. Soc. Jpn. **57** (1988) 3613.
- [20] J. Köhler, M. Ashida, R. Kato, Th. Schmidt and D. Schmid: J. Lumin. **47** (1991) 239.
- [21] M. Ashida and R. Kato: J. Phys. Soc. Jpn. **63** (1994) 2808.
- [22] J. Köhler, M. Hücke and D. Schmid: J. Lumin. **52** (1992) 293.

- [23] H. Yamanaka, M. Hangyo, Y. Hishikawa and R. Kato: J. Phys. Soc. Jpn. **51** (1982) 1892.
- [24] 芦田昌明: 学位論文 (京都大学, 1994).
- [25] T. Kobayashi and R. Kato: J. Phys. Soc. Jpn. **54** (1985) 424.
- [26] 櫛田, 木下: 応用物理 **52** (1983) 920.
- [27] 加藤利三: 京都大学極低温研究室月報 **56** (1987) 12.
- [28] R. Villar, E. Gmelin and H. Grim: Ferroelectrics **69** (1986) 165.
- [29] M. Pope and C. E. Swenberg: *Electric Processes in organic crystals* (Oxford University Press, Oxford, 1971).
- [30] T. Holstein, S. K. Lyo and R. Orbach: *Laser Spectroscopy in Solids* (Springer-Verlag, Berlin, 1981) p.39.
- [31] F. Kokai and T. Azumi: J. Phys. Chem. **86** (1982) 177.
- [32] D. D. Smith and A. H. Zewail: J. Chem. Phys. **71** (1979) 3533.
- [33] R. M. Hochstrasser and A. P. Marchetti: J. Chem. Phys. **50** (1969) 1727.
- [34] K. Gesi: *Landolt-Börnstein*, ed. T. Mitsui, M. Marutake and E. Sawaguchi (Springer-Verlag, Berlin, 1975) new series, group III, vol.9, p.130.
- [35] R. Kato and T. Sakai: Solid State Commun. **59** (1986) 721.
- [36] M. Aihara: Solid State Commun. **53** (1985) 437.
- [37] W. C. Tait: Phys. Rev. B **5** (1972) 648.
- [38] S. Hirotsu, T. Tanagi and S. Sawada: J. Phys. Soc. Jpn. **25** (1968) 799.
- [39] T. Yajima and Y. Taira: J. Phys. Soc. Jpn. **47** (1979) 1620.
- [40] P. Y. Yu, Y. R. Shen, Y. Petroff and L. M. Falicov: Phys. Rev. Lett. **30** (1973) 283.
- [41] M. V. Klein: Phys. Rev. B **8** (1973) 919.
- [42] Y. R. Shen: Phys. Rev. B **9** (1974) 622.
- [43] 相原正樹: フィジクス **4** (1983) 657.
- [44] S. Mukamel, A. Ben-Reuven and J. Jortner: Phys. Rev. A **64** (1976) 947.
- [45] D. L. Rousseau and P. F. Williams: J. Chem. Phys. **64** (1976) 3519.

- [46] W. Overlaet, M. Kimura, S. Kinoshita and T. Kushida: J. Phys. Soc. Jpn. **56** (1987) 60.
- [47] A. Nakamura, M. Shimura, M. Hirai, M. Aihara and S. Nakashima: Phys. Rev. B **35** (1987) 1281.
- [48] J. Watanabe, S. Kinoshita and T. Kushida: J. Chem. Phys. **87** (1986) 4471.
- [49] T. Takagahara, E. Hanamura and R. Kubo: J. Phys. Soc. Jpn. **43** (1977) 802.
- [50] T. Takagahara, E. Hanamura and R. Kubo: J. Phys. Soc. Jpn. **43** (1977) 811.
- [51] E. Hanamura: J. Phys. Soc. Jpn. **52** (1983) 2258.
- [52] E. Hanamura: J. Phys. Soc. Jpn. **52** (1983) 3678.
- [53] M. Aihara: Phys. Rev. B **25** (1982) 53.